



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA



Caracterización de la curva de luz Termoluminiscente de materiales sintéticos basados en Litio para radiaciones ionizantes con energías inferiores a 10 MeV.

Thermoluminescent Glow Curve Characterization of
synthetic material based on Lithium for ionizing
radiation with energies below 10 MeV.

Tesis presentada por José Francisco Benavente Cuevas
para obtener el Título de Doctor en Ciencias Físicas

30/11/2020

Tutor: Dr. José M. Gómez-Ros
Jefe de la División de Medio Ambiente Radiológico
CIEMAT

Tutor: Dr. Antonio J. Sarsa Rubio
Departamento de Física
Campus de Rabanales, Edif. C2
Facultad de Ciencias
Universidad de Córdoba

TITULO: *Caracterización de la curva de luz Termoluminiscente de materiales sintéticos basados en Litio para radiaciones ionizantes con energías inferiores a 10 MeV*

AUTOR: *José Francisco Benavente Cuevas*

© Edita: UCOPress. 2021
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

<https://www.uco.es/ucopress/index.php/es/ucopress@uco.es>



TÍTULO DE LA TESIS: Caracterización de la curva de luz Termoluminiscente de materiales sintéticos basados en Litio para radiaciones ionizantes con energías inferiores a 10 MeV.

DOCTORANDO: José Francisco Benavente Cuevas.

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).

A lo largo del desarrollo de la tesis de D. José Francisco Benavente Cuevas se han desarrollado y adaptado una serie de modelos matemáticos para el ajuste de curvas de Termoluminiscencia (TL) de diferentes sustancias. El uso de estos modelos nos va a permitir obtener, a través de sus parámetros, las propiedades de respuesta termoluminiscente de los materiales. Asimismo, se ha desarrollado su implementación mediante una aplicación de consola en lenguaje Visual Basic.

Parte de la investigación de la tesis ha sido validar los modelos propuestos y determinar su rango de validez. Para ello se han llevado a cabo los siguientes trabajos

1. Mejora de los modelos teóricos mediante una relajación de las aproximaciones de partida y desarrollo de las correspondientes expresiones analíticas que se derivan de las nuevas consideraciones físicas más generales.
2. Aplicación del modelo al estudio de curvas de luz de TL de materiales bien conocidos en la literatura y otros modelos utilizados previamente para contrastar con las predicciones de nuestro modelo.

Una vez validado el modelo y ajustada la aplicación informática, la nueva herramienta desarrollada en la tesis se ha empleado para estudiar y caracterizar los siguientes materiales

1. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: Cu; Ag: Este es un nuevo material termoluminiscente, sintetizado en la Universidad Estatal de Oklahoma. El estudio ha permitido caracterizar la estructura interna de este nuevo material.
2. LiF: Cu; P; Mg. Este material es comúnmente empleado en los servicios de dosimetría. Se han estudiado el comportamiento de las curvas de luz TL a dosis mayores de 1 KGy.

Las publicaciones realizadas a raíz de las investigaciones llevadas a cabo a lo largo del desarrollo de la tesis son las siguientes

1. J.F. Benavente, J.M. Gómez-Ros, A.M. Romero (2019). Thermoluminescence glow curve deconvolution for discrete and continuous trap distributions. Appl. Radiat. Isot. 153, 108843. DOI: 0.1016/j.apradiso.2019.108843.
2. J.F. Benavente, J.M. Gómez-Ros, A.M. Romero (2019). Numerical analysis of the irradiation and heating processes of thermoluminescent materials. Radiat. Phys. Chem. 170, 108671. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.108671.
3. J.F. Benavente, J.M. Gómez-Ros, V. Correcher (2020). Characterization of the thermoluminescence glow curve of Li₂B₄O₇:Cu,Ag. Radiat. Meas. 137, 106427. DOI: 10.1016/j.radmeas.2020.106427.
4. J.F. Benavente, J.M. Gómez-Ros, V. Correcher (2020). A kinetic model for the thermoluminescent high dose response of LiF:Mg,Cu,P (MCP-N). Appl. Radiat. Isot. (enviado). Ref.: ARI-S-20-00824.

Estas revistas son del primer y segundo cuartil, de forma que tanto el número como la calidad de las publicaciones avalan la calidad e interés en la comunidad científica de las investigaciones llevadas a cabo.

Además de las cuatro publicaciones incluidas, se han presentado un conjunto de comunicaciones presentadas tanto a congresos nacionales como internacionales, trabajos que han permitido establecer los siguientes acuerdos y colaboraciones:

1. Acuerdo marco entre el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) y el consorcio del Centro de Láseres Pulsados de Salamanca (CLPU), para ceder el uso con fines de investigación del software de análisis por deconvolución de curvas TL con funciones asociadas a cinéticas de primer orden.
2. Cesión de software para el análisis por deconvolución de curvas TL al Servicio de Radiofísica del Hospital Puerta de Hierro de Madrid con funciones asociadas a cinéticas de primer orden.
3. Colaboración con el grupo de la Universidad Ben-Gurion (Israel) para la utilización conjunta y mejora del software de análisis de curvas TL desarrollado.
4. Colaboración con el grupo del Departamento de Dosimetría y Física de las Radiaciones, del Instituto de Física Nuclear (IFJ PAN) Cracovia, Polonia

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 25 de noviembre de 2020

Firma del/de los director/es

Fdo.:_Antonio J. Sarsa Rubio



TÍTULO DE LA TESIS: Caracterización de la curva de luz Termoluminiscente de materiales sintéticos basados en Litio para radiaciones ionizantes con energías inferiores a 10 MeV.

DOCTORANDO: José Francisco Benavente Cuevas.

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).

El trabajo de investigación realizado desarrollado por el doctorando José Francisco Benavente Cuevas durante esta tesis ha servido en primer lugar para desarrollar nuevas aproximaciones para modelizar la emisión termoluminiscente a partir del sistema de ecuaciones diferenciales correspondiente al modelo teórico general y desarrollar nuevos programas informáticos para el análisis de curvas TL basados en las expresiones obtenidas y el método de Levenberg - Marquardt de minimización no lineal.

Estos métodos desarrollados han permitido obtener dos resultados esenciales:

1. Analizar la validez de las aproximaciones desarrolladas, mediante el análisis de un curvas de emisión TL, obtenidas tanto de materiales habitualmente utilizados, cuyos parámetros internos son ampliamente aceptados, así como de modelos teóricos previamente utilizados.
2. Resolver la aparente contradicción teórica, que se derivan de asumir la ausencia de reatrapamiento para que la curva TL pueda considerarse como combinación lineal de sus picos individuales y la necesidad de que exista dicho reatrapamiento para que puedan llenarse las trampas durante la irradiación del material.

Estos métodos se han aplicado para estudiar determinadas propiedades termoluminiscentes de dos materiales sintéticos:

1. Caracterización de la estructura y los picos individuales de la curva de emisión TL del $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu;Ag}$, sintetizado en la Universidad Estatal de Oklahoma.
2. Modelización de los cambios observados en la curva de emisión TL del LiF:Mg,Cu;P para dosis absorbida mayor de 1 kGy. Dicho material es ampliamente utilizado por los servicios de dosimetría, por lo cual conocer su comportamiento a la dosis es esencial para ellos

Los resultados obtenidos se han publicado en cuatro artículos en revistas con factor de impacto de primer y segundo cuartil, enumeradas a continuación:

1. J.F. Benavente, J.M. Gómez-Ros, A.M. Romero (2019). Thermoluminescence glow curve deconvolution for discrete and continuous trap distributions. Appl. Radiat. Isot. 153, 108843. DOI: 0.1016/j.apradiso.2019.108843.
2. J.F. Benavente, J.M. Gómez-Ros, A.M. Romero (2019). Numerical analysis of the irradiation and heating processes of thermoluminescent materials. Radiat. Phys. Chem. 170, 108671. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.108671.
3. J.F. Benavente, J.M. Gómez-Ros, V. Correcher (2020). Characterization of the thermoluminescence glow curve of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu,Ag}$. Radiat. Meas. 137, 106427. DOI: 10.1016/j.radmeas.2020.106427.
4. J.F. Benavente, J.M. Gómez-Ros, V. Correcher (2020). A kinetic model for the thermoluminescent high dose response of LiF:Mg,Cu,P (MCP-N). Appl. Radiat. Isot. (enviado). Ref.: ARI-S-20-00824.

El número de artículos publicados proporciona una garantía de calidad para los trabajos desarrollados y permitiría presentar esta tesis doctoral mediante la modalidad de acumulación de artículos.

Además de las cuatro publicaciones mencionadas, los resultados obtenidos se han presentado tanto en congresos nacionales como internacionales, habiendo formado parte de los siguientes acuerdos y colaboraciones:

1. Acuerdo marco entre el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) y el consorcio del Centro de Láseres Pulsados de Salamanca (CLPU), para ceder el uso con fines de investigación del software de análisis por deconvolución de curvas TL con funciones asociadas a cinéticas de primer orden.
2. Cesión de software para el análisis por deconvolución de curvas TL al Servicio de Radiofísica del Hospital Puerta de Hierro de Madrid con funciones asociadas a cinéticas de primer orden.
3. Colaboración con el grupo de la Universidad Ben-Gurion (Israel) para la utilización conjunta y mejora del software de análisis de curvas TL desarrollado.
4. Colaboración con el grupo del Departamento de Dosimetría y Física de las Radiaciones, del Instituto de Física Nuclear (IFJ PAN) Cracovia, Polonia

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Madrid, 25 de noviembre de 2020

Firma del/de los director/es

Fdo.: José M^a Gómez Ros

No hay nadie menos afortunado
que el hombre a quien la adversidad
olvida, pues no tiene oportunidad
de ponerse a prueba.

-SENECA-

Agradecimientos

A mis Directores, José María Gómez Ros y Antonio J. Sarsa, que subido en las espaldas de sus conocimientos he podido ver un poquito más allá.

Al responsable del laboratorio de Dosimetría Retrospectiva, Virgilio Correcher cuya forma tan especial de medir a la par que pregunta divulga, mientras los electrones se liberan y recombina formado la curvas de luz TL, en su lector.

Dedicado a

A mi mujer Mariola y a mis hijos Nerea, Marcos y María, que me falta tiempo para quererles tanto.

A mis Padres José y Francisca, esta es la historia de su éxito, llevada a cabo por su hijo, cuyo objetivo es parecerse cada día más a ellos.

A mi hermana Raquel, ¡que tanto quiero y admiro!, a su marido Jorge y a mis sobrinos Jorge y Sandra.

ÍNDICE

Objetivos del trabajo y descripción de la memoria

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

I.1. Termoluminiscencia

I.2. Fundamentos de la termoluminiscencia

I.2.1. Teoría de bandas

I.2.2. Defectos en materiales

I.2.3. Cinética de los portadores de carga (electrones y huecos)

I.2.4. Curvas de luz termoluminiscente

I.2.5. Dosimetría mediante termoluminiscencia

I.2.5.1. Fluoruro de litio

I.2.5.2. Tetraborato de litio

I.3. Modelos matemáticos para la emisión termoluminescente

I.3.1. Cinética de primer orden

I.3.1.1. Distribuciones discretas

I.3.1.2. Distribuciones continuas

I.3.2. Cinética de segundo orden

I.3.3. Cinética de orden general

I.3.4. Relaciones entre los parámetros cinéticos y los parámetros geométricos para los picos TL

I.3.5. Modelos complejos: creación de trampas durante la irradiación

I.4. Métodos numéricos usados habitualmente en el análisis y modelización de la termoluminiscencia

I.4.1. Integral exponencial. Integración numérica. Regla de Simpson compuesta:

I.4.2. Mínimos cuadrados no lineales. Método de Levenberg - Marquardt

I.4.3. Solución numérica de sistemas de ecuaciones diferenciales. Método de Runge-Kutta-Felberg (RKF-45). Método Adaptativo

I.5. Métodos experimentales

I.5.1. Método T_M - T_{stop}

I.5.2. Método de tasa de calentamiento variable (VHR)

I.5.3. Difracción y Termo-difracción

CAPÍTULO II Resultados:

II.1. Resumen.

II.2. Lista de artículos

II.3. Artículo 1: Thermoluminescence glow curve deconvolution for discrete and continuous trap distributions.

II.4. Artículo 2: Numerical analysis of the irradiation and heating processes of thermoluminescent materials.

II.5. Artículo 3: Characterization of the thermoluminescence glow curve of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu,Ag}$

II.6. Artículo 4: Modelling of LiF:Mg,Cu,P response irradiated.

CAPÍTULO III Discusión y conclusiones

Bibliografía

Objetivos del trabajo y descripción de la memoria.

El objetivo de esta memoria de tesis doctoral es presentar el trabajo de investigación desarrollado en cuatro artículos científicos, publicados en revistas incluidas en el JCR.. Este trabajo han permitido, en primer lugar, desarrollar nuevas aproximaciones para modelizar la emisión termoluminiscente a partir del sistema de ecuaciones diferenciales correspondiente al modelo teórico general y desarrollar nuevos programas informáticos, para el análisis de curvas TL basados en las expresiones obtenidas y el método de Levenberg - Marquardt de minimización no lineal. Dichos modelos numéricos, se han validado e implementado en programas informáticos, que permiten estudiar la emisión TL, mediante el ajuste de las curvas de luz y se han utilizado para: i) caracterizar la estructura y los picos individuales de la curva TL del $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu;Ag}$; ii) modelizar los cambios observados en la curva TL del LiF:Mg,Cu;P para altos valores de dosis absorbida (1 kGy – 1 MGy).

Los resultados de este trabajo han permitido establecer líneas de colaboración con grupos tanto nacionales como internacionales, mediante los siguientes acuerdos:

- Acuerdo entre el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) y el consorcio del Centro de Láseres Pulsados de Salamanca (CLPU), para ceder el uso con fines de investigación del software de análisis por deconvolución de curvas TL con funciones asociadas a cinéticas de primer orden.
- Cesión al Servicio de Radiofísica del Hospital Puerta de Hierro de Madrid de software para el análisis por deconvolución de curvas TL con funciones asociadas a cinéticas de primer orden.
- Colaboración con el grupo de la Universidad Ben-Gurion (Israel) para la utilización conjunta y mejora de los modelos y el software de análisis de curvas TL desarrollados.
- Colaboración con el grupo del Departamento de Dosimetría y Física de las Radiaciones, del Instituto de Física Nuclear (IFJ PAN) Cracovia, Polonia.

Además, se ha inscrito en el Registro Regional de la Propiedad Intelectual, con número de registro M-003118/2020, una versión comercial de las aplicaciones informáticas desarrolladas, denominada ANCLA, para la detección de curvas TL anómalas, en la dosimetría de radiaciones mediante termoluminiscencia.

En lo que sigue, la presente memoria se ha estructurado en 3 capítulos cuyos detalles se describen a continuación.

El capítulo 1 introduce los principios físicos y algunos conceptos básicos de la termoluminiscencia. Se describen brevemente los modelos matemáticos y los modelos, tanto numéricos como experimentales, utilizados para la caracterización de la emisión termoluminiscente, poniendo especial énfasis en los conceptos utilizados como base para los desarrollos propios de este trabajo de investigación.

El capítulo 2 incluye los cuatro artículos que publicados para la presentación de esta tesis por compendio de publicaciones, precedidos cada uno por una sinópsis de su contenido. Los dos primeros artículos describen el desarrollo de nuevas aproximaciones para el modelo teórico de la TL, los métodos de análisis numérico y los correspondientes programas informáticos desarrollados al respecto y el análisis realizado para estudiar la compatibilidad de las aproximaciones de cinética de primer orden con los procesos de llenado y vaciado de trampas que dan lugar a la emisión TL. El tercer y cuarto artículos describen la utilización de los métodos desarrollados junto con otras técnicas descritas en la introducción para la caracterización de dos materiales de gran interés en dosimetría de radiaciones: el tetraborato de litio dopado con plata y cobre ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag,Cu}$) y el fluoruro de litio dopado con magnesio, cobre y fósforo (LiF:Mg,Cu,P).

En el capítulo 3, se resumen las principales conclusiones del trabajo de investigación, desarrolladas en más profundidad en cada uno de los artículos incluidos en el capítulo anterior.

La bibliografía se encuentra al final del documento.

Capítulo I.

Introducción

I.1. Termoluminiscencia

La **termoluminiscencia (TL) o luminiscencia estimulada térmicamente** es un fenómeno físico consistente en la emisión de luz durante el calentamiento de determinados materiales, los cuales previamente han absorbido energía al ser expuestos a radiación ionizante. Por tanto, la luz emitida no se debe a la radiación electromagnética asociada a la temperatura (emisión del cuerpo negro). Aunque los materiales que muestran este fenómeno son diversos y con distintas características (respuesta a la dosis absorbida, dependencia en función de la energía de la radiación incidente, etc.) este proceso pueden explicarse mediante un modelo común, tal como se explica a continuación en los apartados I.2 y I.3.

Puesto que la termoluminiscencia es una característica ligada a la estructura de los materiales, su estudio permite obtener información complementaria a la que proporcionan otros métodos de análisis. Además y desde un punto de vista aplicado, la termoluminiscencia constituye un método extremadamente útil para la dosimetría de radiaciones ionizantes, no sólo mediante la utilización de materiales sintéticos utilizados como dosímetros, sino haciendo uso de las emisión TL de materiales naturales que pueden emplearse en aquellas circunstancias en que no se dispone de dispositivos para ello (por ejemplo dosimetría retrospectiva en caso de accidentes o dosimetría de alimentos irradiados) ([Ainsbury E. A. et al, 2010](#)).

Como indicación de la relevancia práctica de la dosimetría por termoluminiscencia, pueden cotejarse los datos publicados por EURADOS (European Radiation Dosimetry Group) ([Romero A. et al, 2016](#); [Stadtman H. et al 2016](#); [Markus F. et al 2016](#)): en un estudio realizado sobre 121 sistemas dosimétricos pertenecientes a 101 servicios de dosimetría personal de 40 países, un 68% de los sistemas estaban basados en termoluminiscencia (TLD) y un 15% en luminiscencia estimulada ópticamente (OSL).

Entre los materiales sintéticos utilizados habitualmente como dosímetros TL, merecen especial atención los basados en sales de litio (Olko et al., 2006): fluoruro (LiF) y tetraborato ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), en particular, el fluoruro de litio dopado con magnesio, cobre y fósforo (LiF:Mg,Cu,P) y el tetraborato de litio dopado con cobre y plata ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu,Ag}$). El primero de ellos (Fernández et al 2016; Gómez-Ros J.M. et al., 1999) tiene un número atómico efectivo (8.2) similar al del tejido biológico ("soft tissue", 7.2) y por tanto una respuesta energética similar para fotones y electrones. Además, es un material muy sensible y susceptible de ser utilizado para la detección y dosimetría de neutrones si se utiliza enriquecido en ^6Li ($^6\text{LiF:Mg,Cu,P}$). El segundo material, aunque no tan sensible, tiene el mismo número atómico efectivo que el tejido y puede utilizarse igualmente para dosimetría neutrónica enriqueciéndolo en ^6Li y ^{10}B ($^6\text{Li}^{10}\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu,Ag}$) (Rawat N.S. et al., 2012; B.A. Doull et al., 2014; Pekpak E. et al 2011; Pekpak E. et al 2010; Batchelor R. et al., 1963).

I.2. Fundamentos de la termoluminiscencia

La termoluminiscencia como fenómeno físico puede explicarse mediante un modelo basado en la teoría de bandas de energía en sólidos (McKeever, 1988; Bos A.J.J, 2007). La emisión de luz tiene su origen en los efectos que produce la presencia de niveles localizados dentro de la banda prohibida, debidos a la existencia de defectos en la red cristalina.

I.2.1. Teoría de bandas

Los niveles de energía permitidos para un electrón sometido a un potencial efectivo, $U(r)$, se puede obtener resolviendo la ecuación de Schrödinger simplificada de la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi(r) + U(r)\varphi(r) = \varepsilon\varphi(r) \quad (1)$$

Si dicho potencial electrostático es periódico, lo cual es típico de las estructuras cristalinas formadas por cristales iónicos, se tiene:

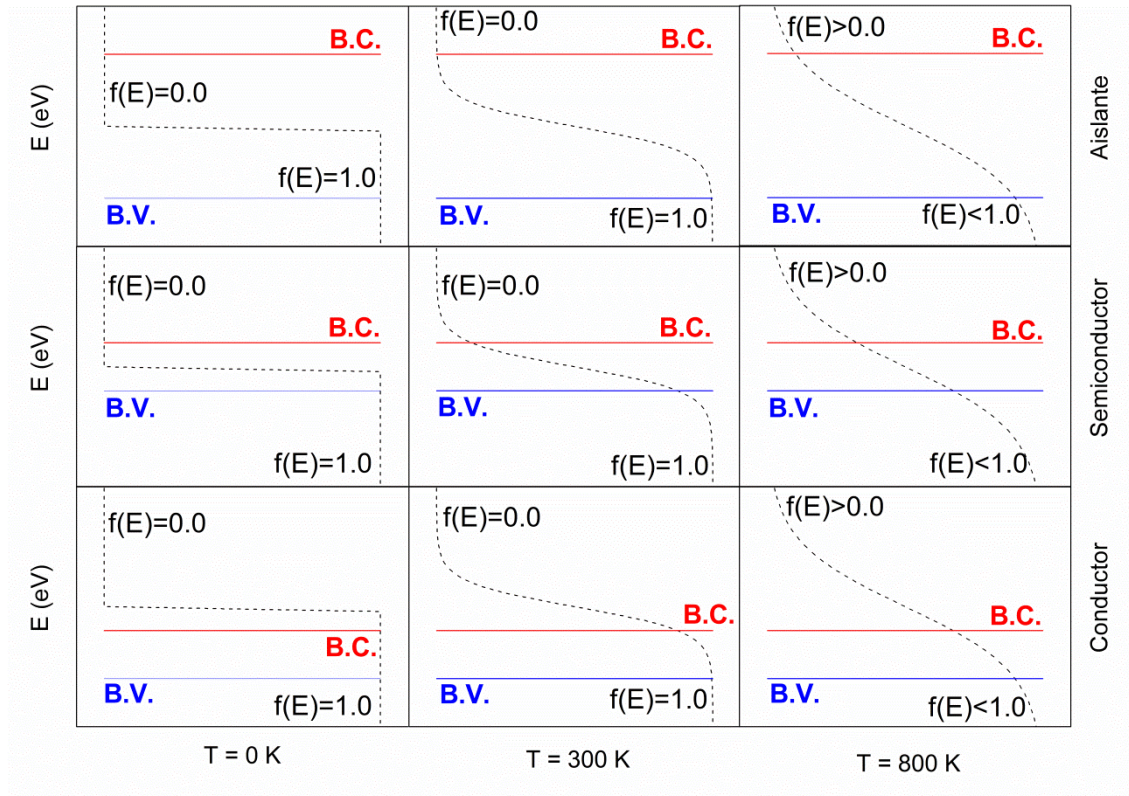
$$U(r + R) = U(r) \rightarrow \forall R \in \text{Red de Bravais}.$$

La solución de la ecuación de Schrödinger para electrones sometidos a potenciales electrostáticos periódicos proporciona una estructura de bandas de energía, donde se intercalan zonas prohibidas entre zonas permitidas, cuya ocupación viene dada por la función de densidad de estados $N(E) = Z(E) f(E)$, donde:

- $Z(E) \equiv$ Densidad de estados disponibles, donde $Z(E)=0$ para $E_{BC} > E > E_{BV}$ (es decir, energías comprendidas entre la banda de conducción y la banda de valencia)
- $f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_f)/kT}} \equiv$ función de distribución de Fermi - Dirac, siendo E_f el potencial químico o nivel de Fermi que indica el nivel por debajo del cual todos los estados se encuentran ocupados de electrones a la temperatura de 0 K.

Como se observa en la **Figura 1**, el Nivel de Fermi para los materiales aislantes o semiconductores está por encima del límite superior de la banda de valencia en términos de valores de energía mientras que para los conductores este nivel se encuentra por encima del valor mínimo de la banda de conducción. Esto explica que a temperatura ambiente y ante un campo eléctrico externo, no se observe transporte de carga en el primero de los casos, pero si en el segundo.

Figure 1 . Estructura de bandas típica de un material conductor, semiconductor y aislante. La línea de puntos representa el valor de la función de distribución de Fermi-Dirac para distintos valores de temperatura, la línea azul representa el límite superior de la banda de valencia y la línea continua roja es el límite inferior de la banda de conducción.



Los defectos estructurales de esta red cristalina van a introducir distorsiones en la periodicidad del potencial electrostático, que se traducen en la presencia de niveles discretos de energía localizados dentro de la banda prohibida. Aquellos niveles que estén por encima del nivel de Fermi estarán probablemente vacíos (o llenos de huecos) y llenos de electrones los que queden por debajo (o vacíos de huecos).

I.2.2. Defectos en materiales

El fenómeno físico de la TL se da en materiales que presentan cierta estructura cristalina, como pueden ser los cristales iónicos donde cada ion se ve rodeado por iones de carga contraria, estabilizados mediante fuerzas de atracción electrostática. Esta composición de la red cristalina presenta unas características compatibles con un potencial electrostático periódico, pero por sí solo no bastaría para explicar el

fenómeno es si no es debido a imperfecciones o defectos dentro de la red que distorsionen esta periodicidad. Estos defectos se pueden clasificar en:

a) Defectos intrínsecos, es decir, aquellos que no producen un cambio en la estructura del cristal y conservan su estequiometría. Así, la ausencia de un catión o un anión es el defecto más común de forma que, en función de cómo se rellene estos huecos, se puede hablar de:

a.1) Defecto de Frenkel, cuando un ion abandona su posición, dejando un hueco en la red colocándose en una posición intersticial.

a.2) Defecto de Schottky, cuando se presentan una serie de vacantes en n posiciones catiónicas vacías: para mantener la neutralidad de carga se deben corresponder con las mismas posiciones aniónicas vacías.

a.3) Centros F o centros de color, se trata de un electrón atrapado en una vacante aniónica.

a.4) Centros H, se trata de un halógeno intersticial, es decir un anión de haluros adicional situado entre nodos ocupados de la red.

b) Defectos extrínsecos, es decir, aquellos que no conservan la estequiometría del material, fundamentalmente debido a la presencia de materiales dopantes en la red.

I.2.3. Cinética de los portadores de carga (electrones y huecos)

Cuando un material como el descrito anteriormente (con niveles localizados en la banda prohibida) se expone a radiación ionizante, capaz de generar pares electrón - hueco (además de producir otros fenómenos relacionados con la alteración de la estructura de la red cristalina), dichos pares incrementarán la densidad de electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Los niveles discretos debidos a alteraciones en la red cristalina y que se hallen situados por encima del nivel de Fermi, tendrán una alta probabilidad de estar vacíos de electrones y por tanto de actuar como centros de atrapamiento o trampas para dichos electrones. Asumiendo que éstos posean una distribución Maxwelliana de energías térmicas, la probabilidad p

(s⁻¹) de que escapen de una trampa de profundidad E a una temperatura T viene dada por la ecuación de Arrhenius:

$$p(T) = s \cdot e^{-E/KT}$$

donde s (s⁻¹) es el factor de frecuencia, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura del material.

De modo análogo, los niveles por debajo del nivel de Fermi y separados una energía E_h de la banda de valencia actuarán como centros de recombinación o trampas para huecos cuya probabilidad de liberación es:

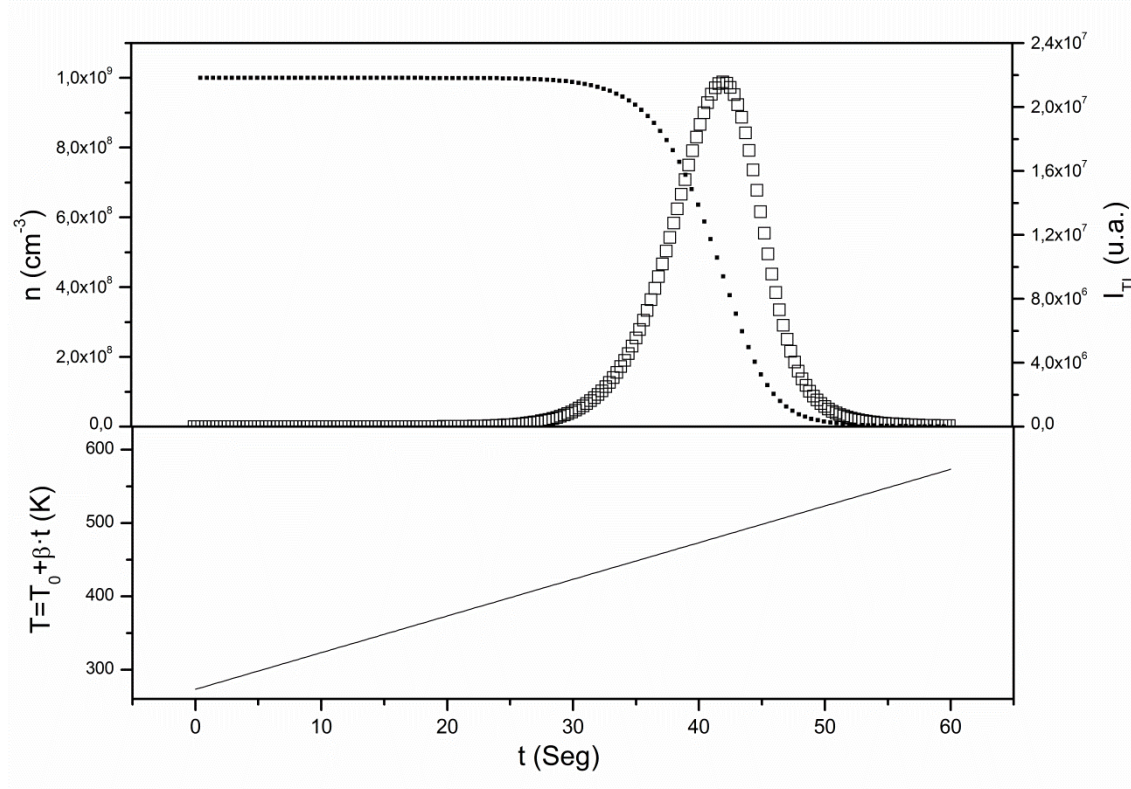
$$p_h(T) = S_h \cdot e^{-E_h/KT}$$

La emisión de luz se produce durante el calentamiento se debe a la recombinación radiativa de electrones de la banda de conducción y huecos de los centros de recombinación (o trampas de huecos). Este proceso puede caracterizarse cuantitativamente mediante un sistema de ecuaciones diferenciales, como se explica en la sección I.3.

I.2.4. Curvas de luz termoluminiscente

Al calentar un material TL previamente irradiado, los electrones atrapados y liberados de sus trampas siguiendo la probabilidad de dada por la ley de Arrhenius, se recombinarán, al menos parcialmente, con los huecos atrapados de los centros de recombinación. Cuando dicho proceso es radiativo, se emite una curva de luz en función de la temperatura que es característica del material, como se muestra en la **Figura 2.**

Figure 2. Ejemplo de curva de Luz termoluminiscente. Gráfica superior: la línea de puntos negros representa la concentración de electrones en la trampa (eje izquierdo), la línea de puntos blancos muestra la curva de luz TL (eje derecho). Gráfica Inferior: perfil de calentamiento, $T(t)$, en este caso correspondiente a un calentamiento lineal frente al tiempo t .



Inicialmente, la intensidad de la luz emitida aumenta al incrementar la temperatura, debido al aumento en la probabilidad de liberar electrones de las trampas (ley de Arrhenius) y, por tanto, la densidad de electrones en la banda de conducción lo cual favorecerá la recombinación electrón-hueco en los centros de recombinación. El proceso va en aumento hasta que el vaciado de las reduce la tasa de recombinación haciendo decrecer la intensidad de la curva TL.

Como consecuencia, la curva de luz TL de un material ideal, con un sólo tipo de centro de atrapamiento y de recombinación presentaría un máximo de Intensidad I_{MAX} a una determinada temperatura T_{MAX} . Para los materiales reales, la estructura es más compleja y las curvas de emisión presentan picos con diferentes intensidades y a distintas temperaturas, que se solapan parcialmente y cuya interpretación requiere técnicas de análisis como las que se indican en la sección I.4.

1.2.5. Dosimetría mediante termoluminiscencia

Un dosímetro ([Atix F.H. et al., 2004](#)) es un dispositivo capaz de determinar la magnitud dosis absorbida (energía depositada por unidad de masa, cuya unidad en el sistema internacional es el Gray, $Gy=J/kg$) en su volumen activo cuando se expone a radiación ionizante. Para ello, el dosímetro debe captar de algún modo la energía procedente de la radiación y almacenarla hasta que pueda medirse (dosímetros pasivos, como es el caso de los dosímetros termoluminiscentes) o bien proporcionar alguna respuesta relacionada con la tasa de dosis absorbida (dosímetros activos).

Un sistema dosimétrico basado en materiales termoluminiscentes tiene que cumplir una serie de características esenciales ([IEC 61066 Ed. 2 – 2006](#)), tales como:

- a) Respuesta energética similar a tejido biológico $Z_{eff} = 7.0$.
- b) Respuesta lineal frente a la dosis absorbida para un amplio rango
- c) Reproducibilidad.
- d) Determinación de dosis umbral, definir el mínimo capaz detectable del dosímetro.
- e) Respuesta angular.

En la siguiente tabla se muestra una serie de materiales termoluminiscente comerciales más utilizados junto con sus características principales

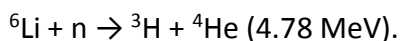
Tabla 1. Materiales TL Comerciales.

MATERIAL	RANGO	Z_{eff}	30 KeV/Co-60
ⁿ LiF:Mg,Cu,Ti	10 μ Gy-10Gy	8.2	1.25
ⁿ LiF:Mg,Cu,P	0.1 μ Gy-10Gy	8.2	0.98
CaSO ₄ :Mn	1 μ Gy-100Gy	16.3	13
Al ₂ O ₃ :C	0.05 μ Gy-1Gy	10.2	2.9
ⁿ Li ₂ ^m B ₄ O ₇ :Mn	0.5 μ Gy-10 ⁵ Gy	7.4	0.9
ⁿ Li ₂ ^m B ₄ O ₇ :Cu,Ag*	10 ² mGy -10 ² Gy	7.3	0.9
CaSO ₄ :Dy	1 μ Gy-100Gy	16.3	12.5

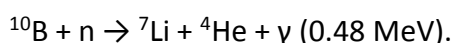
* Datos Obtenidos de Patra G.D. ([Patra G.D et al., 2014](#))

Como puede verse en la tabla 1, los materiales basados en compuestos de litio (LiF o Li₂B₄O₇) presentan un número atómico efectivo cercano a siete lo que los hace muy

interesantes para su uso en dosimetría de fotones y electrones, debido a su equivalencia a tejido biológico. Además, pueden utilizarse para dosimetría de neutrones alterando su composición isotópica en $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ y $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ para utilizar las reacciones de captura de neutrones térmicos en ^6Li y ^{10}B :



^7Li [Insensible a n].



^{11}B [Insensible a n]

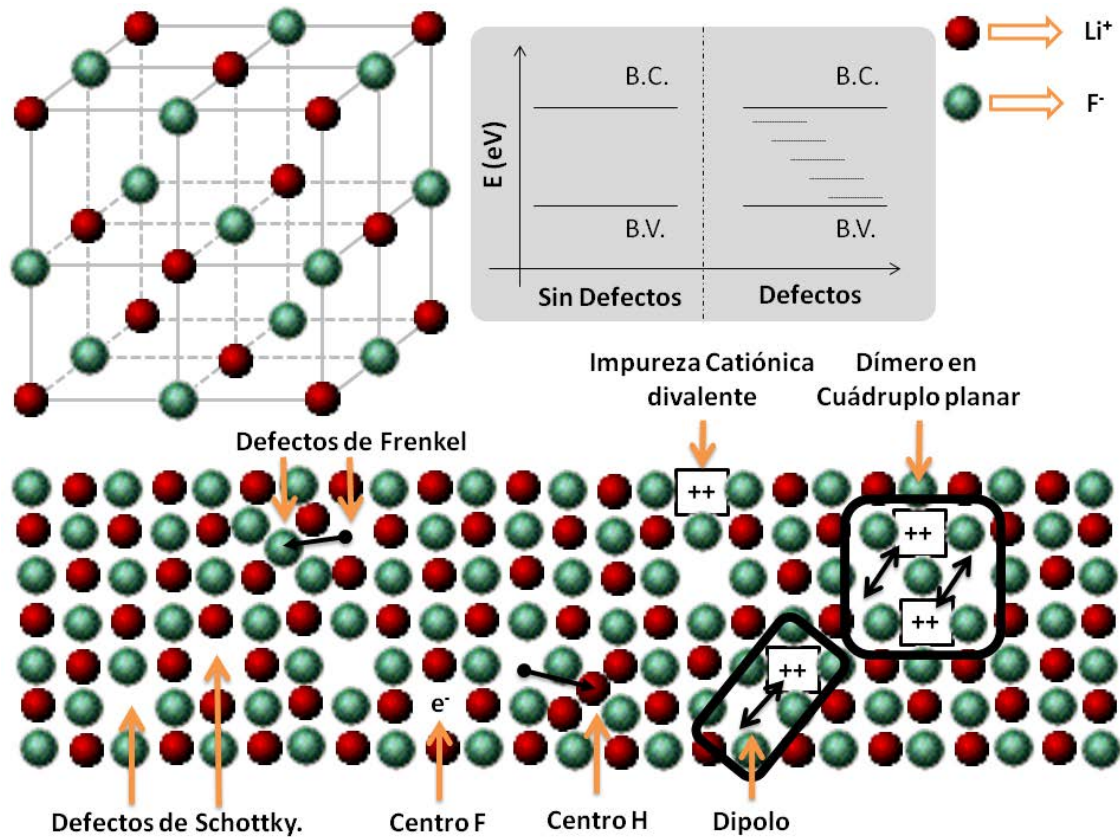
De esta manera, los dosímetros basados en ^6LiF o $^6\text{Li}_2^{10}\text{B}_4\text{O}_7$ resultan sensibles a fotones y neutrones mientras que los de ^7LiF o $^7\text{Li}_2^{11}\text{B}_4\text{O}_7$ son sensibles sólo a fotones y la contribución neutrónica puede obtenerse como la diferencia entre ambos.

I.2.5.1. Fluoruro de Litio (LiF)

El fluoruro de litio es quizás el material TL más estudiado. Está compuesto por un elemento del Grupo I, un alcalino, Li^+ , y otro del Grupo VII, un haluro, F^- , formando una estructura cristalina típica de tales haluros alcalinos: dos redes cubicas centradas en las caras (fcc) inter penetradas, en la que cada ion de un signo se ve rodeado de seis iones de signo contrario.

La introducción de dopantes en dicho material da lugar a defectos en la red cristalina, tales como los que producen las impurezas catiónicas divalentes en el caso del LiF:Mg,Ti , donde se establece una dinámica de formación de agregados (dipolos, dímeros, trímeros, etc) según se muestra en la **Figura3**. En este caso, el desequilibrio eléctrico tiende a compensarse mediante la presencia de un ion halógeno en una posición intersticial o mediante la aparición de una vacante aniónica. En ocasiones se produce apareamiento entre las vacantes e impurezas, y aunque el conjunto debe ser eléctricamente neutro, se produce un momento dipolar asociado, conocido como dipolo. Esta dinámica de agregación puede continuar en formar agrupando dos dipolos formando estructuras dímeras y más uniendo estos dímeros con otro dipolo formando trímeros.

Figure 3. Fluoruro de Litio. El recuadro gris representa la aparición de niveles discretos en la banda prohibida, debido a los defectos en el cristal: imperfecciones y formación de centros de color, así como dipolos y dímeros más complejos.



El conjunto de defectos presentes en la red cristalina de un material TL se deben, tanto a la presencia de dopantes como a la respuesta de este material cuando es sometido a una fuente de radiaciones ionizantes suficientemente intensa (McKeever, 1988).

I.2.5.2. Tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

El tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ o LBO) es un material TL, cuya respuesta energética para fotones y electrones es muy parecida a la del tejido biológico (su número atómico efectivo es $Z_{\text{eff}}=7,3$), siendo ésta su principal ventaja para ser utilizado en los dosimetría de radiaciones. Los primeros dosímetros basados en LBO utilizaban cobre como dopante (Schulman J.H. et al., 1967), emitiendo luz termoluminiscente con una longitud de onda en torno a los 600 nm. Puesto que la mayoría de los fotomultiplicadores utilizados en los lectores TL tienen su máxima sensibilidad para en la región de luz próxima al UV-cercano, esto lo convierte en un material poco eficiente para uso dosimétrico. Esto llevó a la búsqueda de nuevos dopantes que permitiesen

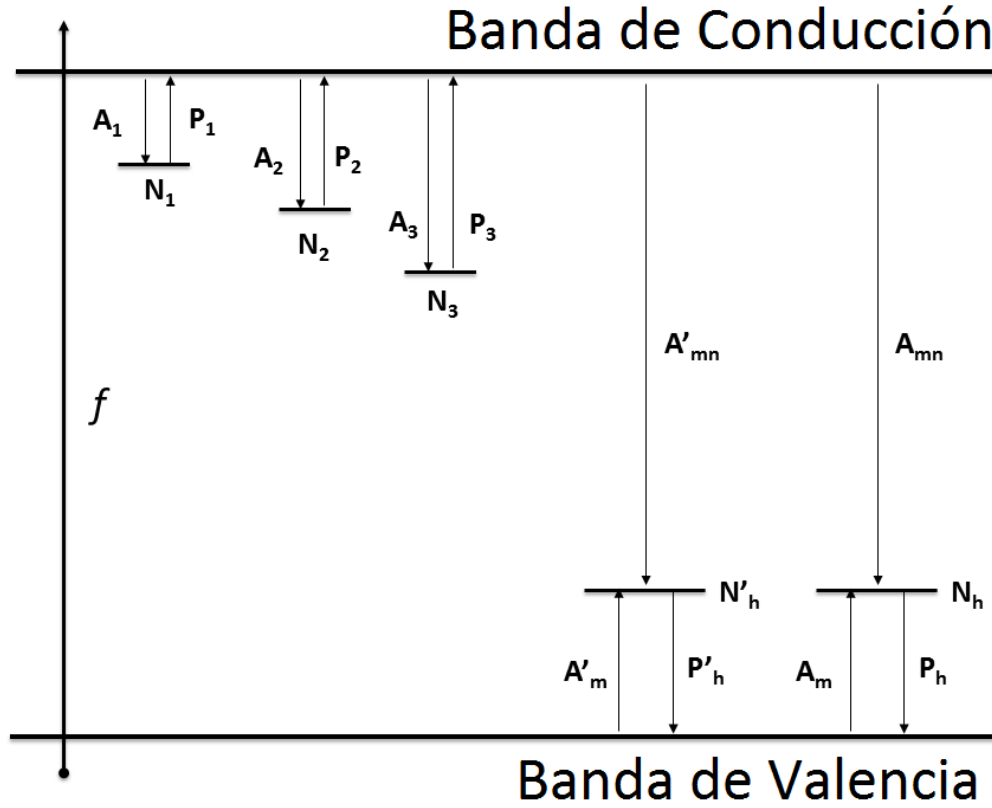
una emisión TL en longitudes de onda del ultra violeta, haciendo que se implante el uso de plata como material dopante (Thompson J.J. et al., 1973) con una emisión a 290 nm y un aumento de la sensibilidad obtenida.

I.3. Modelos matemáticos para la emisión termoluminescente

El modelo básico para describir la emisión termoluminiscente ha sido desarrollado y utilizado por numerosos autores, por ejemplo (McKeever, 1988). La mayoría de los modelos utilizados consideran tres tipos de transiciones para electrones y huecos en el material (**ver Figura 4**):

- a) Atrapamiento y liberación de electrones desde centros de atrapamiento a la banda de conducción.
- b) Atrapamiento y liberación de huecos desde los centros de recombinación a la banda de valencia.
- c) Recombinación radiativa y no radiativa de electrones y huecos en los centros de recombinación.

Figure 4. Modelo de bandas típica de un material TL. Esquema de transiciones permitidas para electrones y huecos.



Este modelo se puede describir cuantitativamente mediante un sistema de ecuaciones diferenciales, de la forma:

$$\begin{aligned} \dot{n}_c &= f + \sum_{i=1}^3 p_i n_i - n_c \left[\sum_{i=1}^3 A_i (N_i - n_i) + A'_m m' + A_m m \right] \\ \dot{n}_i &= -p_i n_i + A_i (N_i - n_i) n_c \\ \dot{m}' &= A'_m (M' - m') - A'_{nm} m' n_c - p'_h m' \\ \dot{m} &= A_m (M - m) n_h - A_{nm} m n_c - p_h m \\ \dot{n}_h &= f - A'_m (M' - m') n_h + p'_h m' - A_m (M - m) n_h + p_h m \end{aligned} \quad (2)$$

dónde:

n_c (cm^{-3}) \equiv Concentración de electrones libres en la banda de conducción.

n_i (cm^{-3}) \equiv Concentración de electrones atrapados en trampa i-esima.

m' (cm^{-3}) \equiv Concentración de huecos en los centros de recombinación no radiativos.

M (cm^{-3}) \equiv Concentración de huecos en los centros de recombinación radiativos.

n_h (cm^{-3}) \equiv Concentración de huecos en la banda de valencia.

N_i (cm^{-3}) \equiv Concentración del número de trampas accesibles, por los electrones de la banda de conducción del nivel i -esimo.

M' (cm^{-3}) \equiv Concentración del número de centros accesibles, por los huecos de la banda de valencia, de los centro de recombinación no radiativa.

M (cm^{-3}) \equiv Concentración del número de centros accesibles, por los huecos de la banda de valencia, de los centros de recombinación radiativa.

f ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) \equiv Tasa de generación de pares $e^- - h^+$ debido a radiación ionizante

A_i (cm^3s^{-1}) \equiv Coeficiente de probabilidad de atrapamiento de electrones de la trampa i -esima.

A'_m (cm^3s^{-1}) \equiv Coeficiente de probabilidad de atrapamiento de huecos del centro de recombinación no radiativo.

A_m (cm^3s^{-1}) \equiv Coeficiente de probabilidad de atrapamiento de huecos del centro de recombinación radiativo.

A'_{nm} (cm^3s^{-1}) \equiv Coeficiente de probabilidad de recombinación electrón-hueco no radiativo.

A_{nm} (cm^3s^{-1}) \equiv Coeficiente de probabilidad de recombinación electrón-hueco radiativo.

s_i (s^{-1}), E_i (eV) \equiv Factor de frecuencia (s^{-1}), energía de activación para los electrones atrapados en la trampa i , $p_i = s_i \exp(-E_i/kT)$.

s'_h (s^{-1}), E'_h (eV) \equiv Factor de frecuencia (s^{-1}), energía de activación (eV) para los huecos atrapados en el centro de recombinación no radiativo, $p'_h = s'_h \exp(-E'_h/kT)$.

s_h (s^{-1}), E_h (eV) \equiv Factor de frecuencia (s^{-1}), energía de activación (eV) para los huecos atrapados en el centro de recombinación radiativo, $p_h = s_h \exp(-E_h/kT)$.

T (K) \equiv Temperatura.

K \equiv Constante de Boltzman ($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$).

De acuerdo con el esquema propuesto, la intensidad de la emisión TL, se puede expresar en función de la variación (negativa) de la densidad del número de huecos en el centro de recombinación, m , mediante la siguiente expresión (McKeever, 1988):

$$I_{TL}(t) = - \frac{dm(t)}{dt} \quad (3)$$

En el caso de un calentamiento lineal, dicha ecuación se convierte en:

$$I_{TL}(t) = -\frac{dT(t)}{dt} \cdot \frac{dm(t)}{dT} = -\beta \cdot \frac{dm(T)}{dT} = -\beta \cdot I(T)_{TL} \quad (4)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales (2) no tiene solución analítica por lo que, para obtener expresiones matemáticas explícitas con la cuales se puedan analizar las curvas TL experimentales, se consideran a menudo distintas aproximaciones como alternativa a la resolución numérica del sistema completo.

Tres hipótesis que suelen asumirse para simplificar el modelo y el sistema de ecuaciones correspondiente son:

- a) Durante el calentamiento para obtener la curva TL el material está lejos de cualquier fuente de radiaciones, es decir, la tasa de creación de pares electrón - hueco es cero, $f=0$.
- b) Tras un periodo después de la irradiación, todos los huecos se encuentran atrapados en los centros de recombinación radiativa. Por ello se eliminan del sistema de ecuaciones todos los términos asociados a la concentración de huecos en la banda de valencia y sus posibles transiciones.
- c) Se reduce el problema a una sola trampa y un solo centro de recombinación, denominado en sus siglas en inglés como modelo OTOR (One Trap One Recombination Center) ([McKeever, 1988](#); [Gómez-Ros et al., 2006](#)).

Con estas aproximaciones, el sistema de ecuaciones diferenciales (2) se reduce a:

$$\begin{aligned} \dot{n}_c &= p_1 n_1 - A_1 (N_1 - n_1) n_c - A_m m n_c \\ \dot{n}_1 &= -p_1 n_1 + A_1 (N_1 - n_1) n_c \\ \dot{m} &= -A_{nm} m n_c \end{aligned} \quad (5)$$

con la condición adicional $n + n_c = m$ que se corresponde con la de neutralidad de carga.

Además, si se da una situación cuasi-estacionaria, la cual implica que la concentración del número de electrones libres en la banda de conducción permanece constante (es decir $dn_c/dt \approx 0$), resulta:

$$\dot{n}_c = 0 = p_1 n_1 - A_1 (N_1 - n_1) n_c - A_m m n_c$$

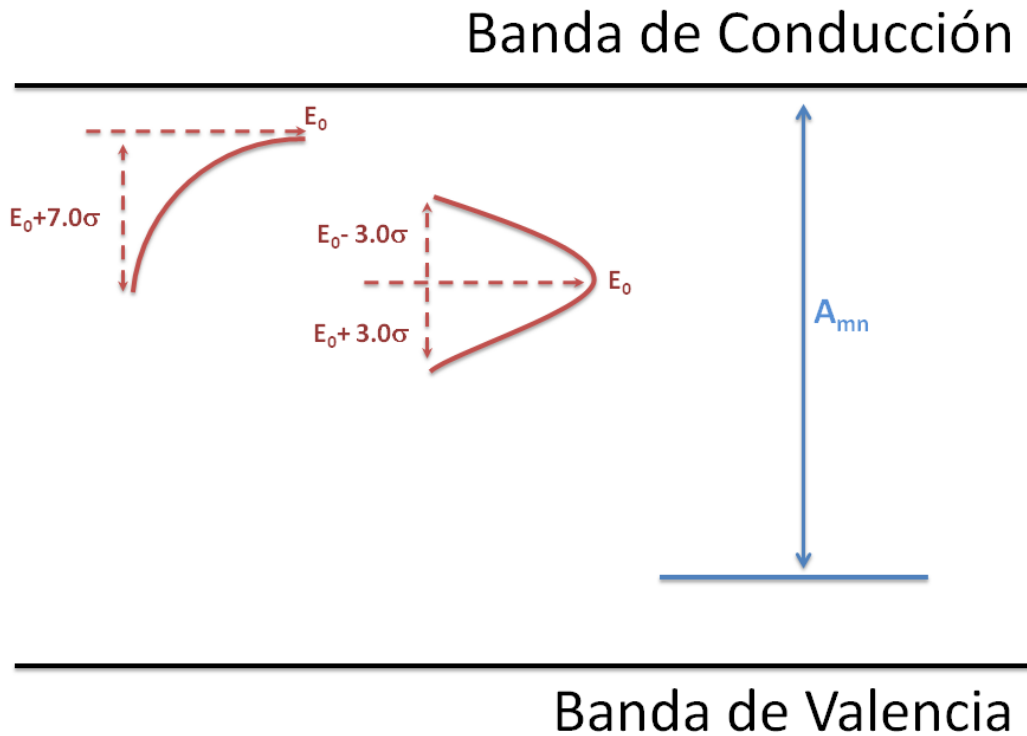
$$n_c = \frac{p_1 n_1}{A_1 (N_1 - n_1) + A_m m}$$

$$\dot{n}_1 = -p_1 n_1 \frac{A_m m}{A_1 (N_1 - n_1) + A_m m} \quad (6)$$

$$\dot{m} = -A_{nm} m \frac{p_1 n_1}{A_1 (N_1 - n_1) + A_m m} = \dot{n}_1$$

Los modelos descritos hasta aquí son válidos siempre que las energías de las trampas tengan valores discretos. Sin embargo, hay numerosas evidencias publicadas (Correcher V. et al., 2004) de casos, sobre todo en materiales naturales, en que la emisión TL se debe a centros de atrapamiento con una distribución continua en energía, tal como se ilustra en la **Figura 5**.

Figure 5. Ejemplos de distribuciones continuas de trampas, exponencial y Gaussiana, comparadas con un valor discreto.



El sistema de ecuaciones (2) puede adaptarse para trampas con una distribución continua en energía considerando que el número de electrones atrapados con energía comprendida entre E , $E+dE$ es $n(E,t) \cdot dE$. Por ello, se tiene que:

- a) La tasa total de electrones liberados que promociona es $\int_0^{+\infty} p n(E, t) dE$.
- b) La tasa de electrones reatrapados con una energía comprendida entre E y $E+dE$ es $A n_c [N(E) - n(E, t)] dE$. Por tanto la tasa total de reatrapamiento es:
 $\int_0^{+\infty} A n_c [N(E) - n(E, t)] dE$

De este modo, el sistema de ecuaciones diferenciales quedará como:

$$\begin{aligned} \dot{n}_c &= \int_0^{+\infty} s n(E, t) e^{-E/KT} dE - \int_0^{+\infty} A n_c [N(E) - n(E, t)] dE - A_m m n_c \\ \frac{\partial n(E, t)}{\partial t} &= -s e^{-E/KT} n(E, t) + A n_c [N(E) - n(E, t)] \\ \dot{m} &= -A_{nm} m n_c \end{aligned} \quad (7)$$

I.3.1. Cinética de primer orden

La cinética de primer orden se obtiene cuando la probabilidad de reatrapamiento de electrones libres por las trampas es despreciable frente la probabilidad de recombinación e^-h^+ en los centros de recombinación ([Randall and Wilkins 1945 a, b](#)), esto es:

$$A (N - n) \ll A_{mn} m \quad (8)$$

En este caso, es posible obtener una ecuación explícita para la emisión termoluminiscente, tanto en el caso de trampas discretas como continuas, a partir de los sistemas de ecuaciones (6) y (7) respectivamente, como se muestra a continuación.

I.3.1.1. Trampas discretas

Para trampas con valores discretos de energía y asumiendo la condición (8) para cinética de primer orden, el sistema de ecuaciones (6) se reduce a ([Muñiz et al., 1995; Gómez-Ros et al., 1999; Puchalska and Bilski, 2006](#)):

$$\dot{n}_1 = -p_1 \cdot n_1 \frac{A_m \cdot m}{A_1 \cdot (N_1 - n_1) + A_m \cdot m} \approx -p_1 \cdot n_1 \quad (9)$$

Por lo que, si la probabilidad de que un electrón atrapado en una trampa, sigue la ley de Arrhenius, la ecuación (9) queda como:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -s_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{KT}} \cdot n_1 \rightarrow \frac{dn_1}{n_1} = -s_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{KT}} \cdot dt \\ \ln \left[\frac{n_1(t)}{n_1^0} \right] &= \int_0^t -s_1 \cdot e^{-E_1/KT} \cdot dt \rightarrow n_1(t) = n_1^0 \cdot \exp \left(- \int_0^t s_1 \cdot e^{-E_1/KT} \cdot dt \right) \end{aligned} \quad (10)$$

Si el material TL se calienta linealmente de la forma $T=T_0+\beta \cdot t$ la expresión (10), se puede reescribir como:

$$\ln \left[\frac{n_1(T)}{n_1^0} \right] = -\frac{s_1}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_1}{KT}} \cdot dT \rightarrow n_1(T) = n_1^0 \cdot \exp \left[\frac{-s_1}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T e^{-E_1/KT} \cdot dT \right] \quad (11)$$

resultando la ecuación para un pico TL de primer orden:

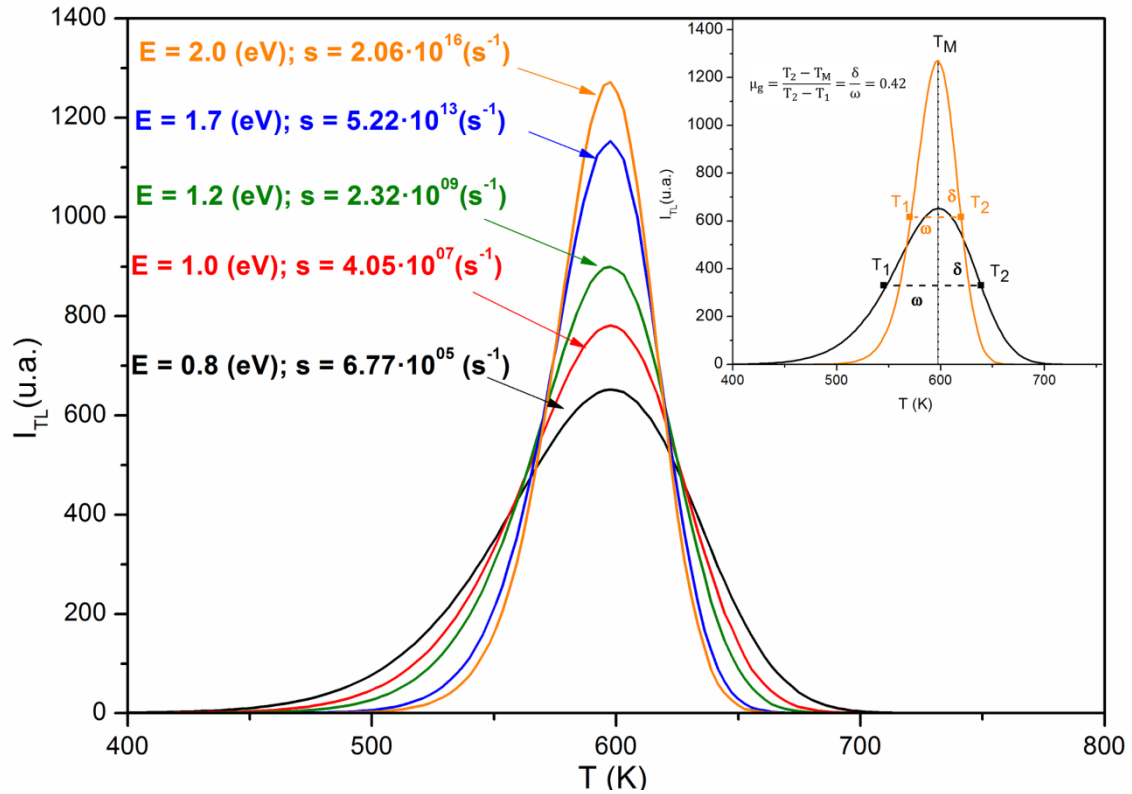
$$I_{TL}(T) = -\frac{1}{\beta} \dot{n}(t) = -\frac{1}{\beta} p_1 \cdot n_1 = \frac{s_1 \cdot n_1^0}{\beta} \cdot e^{-E_1/KT} \cdot \exp \left[\frac{-s_1}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T e^{-E_1/KT} \cdot dT \right] \quad (12)$$

Mediante la ecuación (11) se pueden dibujar un conjunto de picos TL, como se muestra en la **Figura 6**, usando distintos parámetros cinéticos. Dichos picos presentan una forma asimétrica en torno al máximo que se puede caracterizar mediante el factor geométrico del pico μ_g (Bos A.J.J, 2007):

$$\mu_g = \frac{T_2 - T_M}{T_2 - T_1} \quad (13)$$

Además, al simular un conjunto de picos usando distintos valores de E y s , pero de forma que la temperatura a la que se produce el máximo de intensidad del pico sea la misma ($T_M = 600$ K), el área bajo la curva se mantiene constante. Geométricamente, la disminución del valor de la energía activación se traduce en un aumento de la anchura del pico y viceversa, manteniendo la asimetría del pico ($\mu_g=0.42$).

Figura 6. Ejemplo de picos simulados asumiendo cinética de primer orden. El recuadro superior se muestra el cálculo factor geométrico ($\mu_g=0.42$), para las dos curvas extremas simuladas.



I.3.1.2. Distribuciones continuas

En el caso de que las trampas presenten una distribución continua en energía, $n(E)$, aplicando la condición (8) al sistema de ecuaciones (7) se obtiene:

$$\frac{dn(E, t)}{dt} = s \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot n(E, t) \rightarrow \frac{dn(E, t)}{n(E, t)} = s \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot dt \quad (14)$$

$$\ln \left[\frac{n(E, t)}{n(E, t_0)} \right] = \int_{t_0}^t s \cdot e^{-E/kT} \cdot dt \rightarrow n(E, t) = n(E) \cdot \exp \left(\int_{t_0}^t s \cdot e^{-E/kT} \cdot dt \right)$$

Y la ecuación para la emisión TL resulta:

$$\begin{aligned} I_{TL}(t) &= -\frac{dm}{dt} = m \cdot A_{mn} \cdot n_c = \\ &= m \cdot A_{mn} \cdot \frac{\int_0^{+\infty} s \cdot n(E) \cdot e^{-E/kT} \cdot \exp \left(-\int_{t_0}^t s \cdot e^{-E/kT} \cdot dt \right) \cdot dE}{m \cdot A_{mn}} = \\ &= \int_0^{+\infty} s \cdot n(E) \cdot e^{-E/kT} \cdot \exp \left(-\int_{t_0}^t s \cdot e^{-E/kT} \cdot dt \right) \cdot dE \end{aligned} \quad (15)$$

Si se define un ciclo de calentamiento lineal $T=T_0+\beta \cdot t$, la ecuación anterior se convierte en:

$$I_{TL}(T) = \frac{s}{\beta} \cdot \int_0^{+\infty} n(E) \cdot e^{-E/KT} \cdot \exp\left(-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/KT} \cdot dT\right) \cdot dE \quad (16)$$

Donde $n(E)$ se puede expresar, usando una función de ocupación de la forma $n(E)=n_0 f(E)$. Dadas las fluctuaciones que pueden esperarse en materiales naturales, con gran número de defectos, poli cristalinos o amorfos, una distribución frecuentemente utilizada es la Gaussiana (J.F. Benavente et al., 2019):

$$n(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{(E-E_0)^2}{\sigma^2}}$$

Cuando los niveles más cercanos a la banda de conducción se vacían de electrones atrapados, dicha distribución puede aproximarse por una función exponencial (J.F. Benavente et al., 2019; Skurai et al., 2001; Gómez-Ros et al., 2006):

$$n(E) = \frac{1}{\sigma} e^{-\frac{E-E_0}{\sigma}}$$

I.3.2. Cinética de segundo orden

La cinética de segundo orden se obtiene asumiendo que $A_{mn}m \gg A(N-n)$ (J.F. Benavente et al., 2019) es decir, para materiales donde el reatrapamiento predomina sobre la recombinación. La condición de equilibrio cuasi-estacionario implica que $m \approx n$ por tanto, si se supone que el sistema está lejos de saturación, $N \gg n$, el conjunto de ecuaciones diferenciales (6) se convierte en:

$$I_{TL}(t) = p \cdot n \frac{A_m \cdot m}{A \cdot (N - n) + A_m \cdot m} \approx p \cdot n \frac{A_m \cdot n}{A \cdot N} = s' \cdot n^2 \cdot e^{-\frac{E}{K \cdot T}} \quad (17)$$

Procediendo de modo similar, a la cinética de primer orden, permite escribir la ecuación para la intensidad de emisión TL como (J.F. Benavente et al., 2019):

$$I_{TL}(T) = \frac{s' \cdot n_0}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{K \cdot T}} \cdot \left\{ 1 + \frac{s'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{K \cdot T'}\right) \cdot dT' \right\}^{-2} \quad (18)$$

I.3.3. Cinética de orden general

Las ecuaciones para cinética de primer y segundo orden se obtienen asumiendo unas hipótesis muy concretas (ausencia de recombinación o predominio de la recombinación, respectivamente). Teniendo en cuenta la forma de las ecuaciones que describen ambas situaciones (12), (18) May y Partridge ([C. E. May and J. A. Partridge 1964](#)) propusieron una expresión empírica para los materiales que no siguen ninguna de las dos situaciones anteriores:

$$I_{TL}(t) = s' n^b e^{-\frac{E}{K \cdot T}} \quad (19)$$

A esta expresión se denomina cinética de orden general, donde b es un parámetro de orden cinético que puede tomar valores comprendidos entre $1 \leq b \leq 2$. Esta ecuación permite igualmente escribir una expresión explícita para la emisión TL debida a un calentamiento lineal del material $T(t)=T_0+\beta t$:

$$I_{TL}(T) = \frac{s' \cdot n_0}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{K \cdot T}} \cdot \left\{ 1 + (b - 1) \cdot \frac{s'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{K \cdot T'}\right) \cdot dT' \right\}^{-\frac{b}{b-1}} \quad (20)$$

I.3.4. Relaciones entre los parámetros cinéticos y los geométricos para los picos de termoluminiscencia

Aunque los parámetros cinéticos son los que caracterizan el comportamiento de electrones y huecos en los procesos de atrapamiento y recombinación que dan lugar a los picos TL, estos parámetros (n_0 = número de electrones atrapados, s = factor de frecuencia, E = energía de activación, b = orden de cinética, σ en el caso de distribuciones de trampas según una función Gaussiana o exponencial) no son en absoluto fáciles de estimar a partir de la forma geométrica del pico y por eso no son los más adecuados para analizar las curvas TL mediante métodos mínimos cuadrados no lineales, como se explica en el apartado I.4.2.

Por ello es conveniente poder definir los picos TL mediante características geométricas tales como su anchura (w) posición (T_M) o intensidad máxima (I_M) y obtener la relación entre estos parámetros geométricos, que pueden estimarse a partir de la forma de la curva y los parámetros cinéticos (s , n_0 , E , b).

En el caso de trampas discretas, la relación entre la temperatura e intensidad del máximo y los parámetros cinéticos s y n_0 , pueden obtenerse a partir de las condiciones:

$$\left. \frac{dI(T)}{dT} \right|_{T=T_M} = 0 \quad (21)$$

$$I(T_M) = I_M \quad (22)$$

De las condiciones (21) y (22), se obtiene la expresión que los parámetros cinéticos y geométricos:

$$\frac{E}{K T_M^2} = \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{K T_M}\right) \quad (23)$$

Aplicando las condición (23) a la ecuación (12) para cinética de primer orden se obtiene (Kitis et al, 1998; Gómez Ros and Kitis, 2000):

$$I(T) = I_M \exp\left\{\left(\frac{E}{K T_M} - \frac{E}{K T}\right) - \frac{E}{K T_M^2} \exp\left(\frac{E}{K T_M}\right) \int_{T_M}^T \exp\left(-\frac{E}{K T'}\right) dT'\right\} \quad (24)$$

Para cinética de segundo orden, se obtiene:

$$I(T) = I_M \exp\left(\frac{E}{K T_M} - \frac{E}{K T}\right) \left\{1 + \frac{E}{2K T_M^2} \exp\left(\frac{E}{K T_M}\right) \int_{T_M}^T \exp\left(-\frac{E}{K T'}\right) dT'\right\}^{-2} \quad (25)$$

Finalmente, para cinética de orden general:

$$I(T) = I_M \exp\left(\frac{E}{K T_M} - \frac{E}{K T}\right) \times \left\{1 + \left(\frac{b-1}{b}\right) \frac{E}{K T_M^2} \exp\left(\frac{E}{K T_M}\right) \int_{T_M}^T \exp\left(-\frac{E}{K T'}\right) dT'\right\}^{-b/(b-1)} \quad (26)$$

De forma similar, a partir de la expresión (20) y usando las condiciones (21) y (22), se podría expresar los parámetros s y n_0 , a partir de T_M e I_M mediante las relaciones:

$$sn_0 = I_M \exp\left(\frac{E}{kT_M}\right) \times \left\{ 1 + \left(\frac{1-b}{b}\right) \frac{E}{K T_M^2} \exp\left(\frac{E}{kT_M}\right) \int_0^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right\}^{-b/(b-1)} \quad (27)$$

$$\frac{s}{\beta} = \frac{\frac{1}{b} \frac{E}{K T_M^2} \exp\left(\frac{E}{kT_M}\right)}{1 + \left(\frac{1-b}{b}\right) \frac{E}{K T_M^2} \exp\left(\frac{E}{kT_M}\right) \int_0^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'} \quad (28)$$

Que son igualmente válidas para el caso de segundo orden sin más que hacer $b=2$.

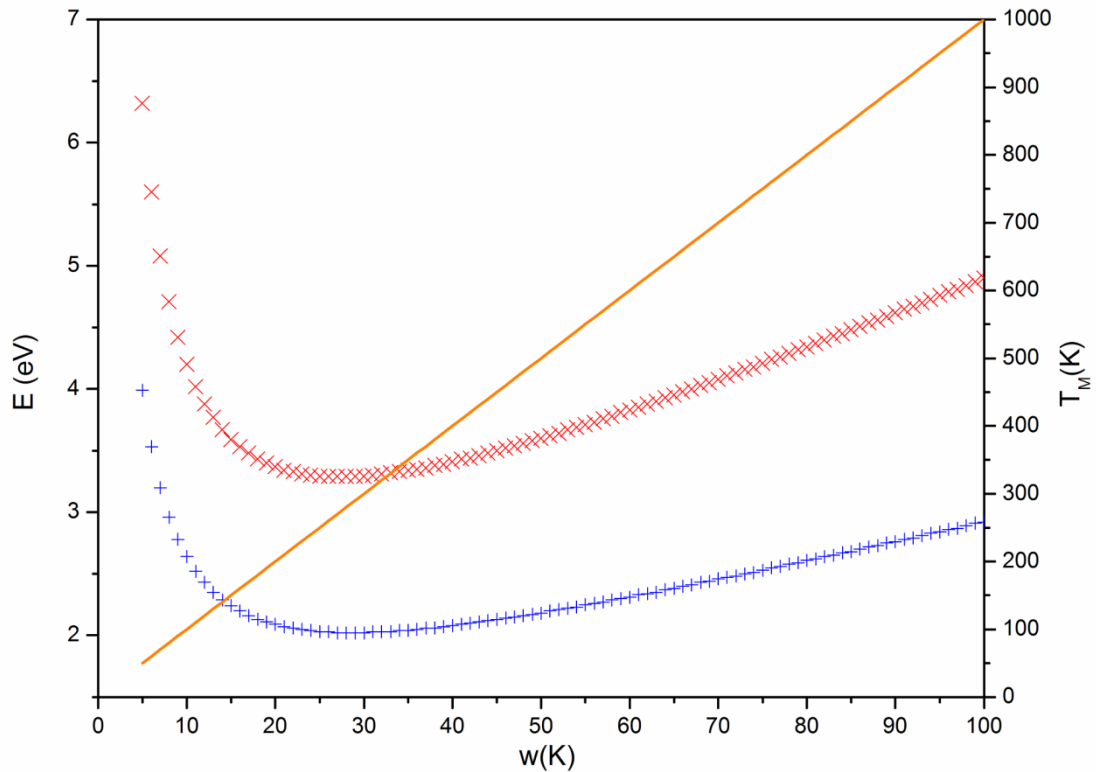
Existe igualmente una relación entre la energía de activación, E , y la anchura del pico a la mitad de intensidad máxima, w , que depende del orden cinético del pico, como se muestra en la **Figura 7**. Para un pico de primer orden, dicha relación es ([Chen and McKeever, 1997](#)):

$$E = 2,52 \frac{k T_M^2}{w} - 2 kT_M \quad (29)$$

Para un pico de segundo orden, dicha relación es:

$$E = 3,54 \frac{k T_M^2}{w} - 2 kT_M \quad (30)$$

Figura 7. Evolución de la energía de activación en función de los parámetros geométricos w y T_M . Eje principal representa el valor de la energía de activación (asterisco rojo, asociadas a picos con cinética de segundo orden; cruz azul representa picos asociado a cinéticas de primer orden). Sobre el secundario, se observa la temperatura del máximo de intensidad del pico.



La relación entre los parámetros cinéticos y los geométricos cuando el pico se debe a una distribución continua de trampas es un problema más complejo y constituye uno de las aportaciones de este trabajo de tesis por lo que se discutirá más en detalle al presentar el artículo correspondiente, en la sección II.3.

I.3.5. Modelos complejos: creación de trampas durante la irradiación

El modelo presentado al comienzo de esta sección, descrito por el sistema de ecuaciones diferenciales (2) y del cual se derivan las expresiones para los picos de primer orden, segundo orden u orden general, asume que el único efecto producido por la radiación en el material es la creación de electrones y huecos que se atrapan y se recombinan en los centros correspondientes siguiendo la dinámica mostrada.

Sin embargo, en algunos casos la irradiación del material también produce cambios en la densidad de niveles de atrapamiento, N , y recombinación, M , que pasarían así a

depender del tiempo de irradiación (es decir, de la dosis absorbida) ([Moscovitch and Horowitz, 2007](#)). Estos procesos se han estudiado como parte del trabajo de esta tesis y los resultados que detallan en la sección III han permitido avanzar en la interpretación de dos fenómenos característicos.

Por una parte, el comportamiento dual de las trampas o centros de atrapamiento que pueden actuar bien como sumidero de electrones libres o como proveedores de los mismos, en función de la temperatura a la que se encuentre el material TL y dependiendo de la probabilidad atrapamiento A_i ([J.F. Benavente et al., 2020](#)). Este comportamiento permite evitar la contradicción aparente que supone el uso de ecuaciones correspondientes a una cinética de primer orden para el análisis las curvas TL ya que la condición estricta para dicha cinética (la ausencia de reatrapamiento) no permitiría el llenado de trampas durante la irradiación.

Por otra parte, numerosos trabajos publicados ([McKeever, 1988](#); [Schuldman and Compton, 1963](#)), describen fenomenológicamente como durante el proceso de irradiación de un material TL se crean nuevas trampas, que se añaden a aquellas inicialmente existentes. Para modelizar este hecho, se ha parametrizado la creación de centros de atrapamiento y de recombinación mediante la función sigmoide de Gompertz:

$$N(t) = N_{\text{Sat}} \exp \left[-\log \left(\frac{N_{\text{Sat}}}{N_0} \right) e^{-C \cdot t} \right] \quad (31)$$

Donde:

N_0 es el número inicial de trampas (o centros de recombinación), debido solo a los dopantes del material

N_{Sat} es el valor saturación

C se corresponde con el crecimiento de trampas (o centros de recombinación) debido a la radiación

Tal como se discutirá en detalle en la presentación de resultados, introduciendo la expresión (59) en el sistema de ecuaciones diferenciales (2), se obtiene un modelo más general que describir fenómenos experimentalmente observados tales como:

- La dependencia de la señal TL frente a la dosis absorbida de radiación: linealidad – sublinealidad.
- El comportamiento anómalo observado en las deformaciones de las curvas TL cuando el material se expone a valores extremadamente altos de dosis absorbida (kGy – MGy)
- Los cambios en la respuesta energética

I.4. Métodos numéricos usados en el análisis y modelización de la termoluminiscencia

Los métodos numéricos habitualmente utilizados como herramientas matemáticas para el estudio de la termoluminiscencia se dividen en tres grupos:

- a) Aquellos destinados a resolver numéricamente las integrales que no tienen solución analítica, mediante aproximaciones o usando métodos numéricos basados, por ejemplo, en la regla de Simpson compuesta ([Horowitz and Yossian, 1995](#)).
- b) Aquellos destinados a realizar el ajuste de las curvas experimentales usando las ecuaciones descritas en el apartado anterior y métodos de minimización no lineal por mínimos cuadrados (Levenberg-Marquardt) ([Horowitz and Yossian, 1995](#)).
- c) Procedimientos numéricos de resolución de un sistema de ecuaciones diferenciales como el descrito en la sección I.3, por ejemplo mediante un método de paso variable basado en un modelo de Runge-Kutta-Felberg ([Cheney, W. and Kincaid, D., 2002](#)).

I.4.1. Integral exponencial. Integración numérica. Regla de Simpson compuesta:

La integral:

$$\int \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \quad (32)$$

puede expresarse en términos de la función integral exponencial de segundo orden, $E_2(z)$, como ([Abramowitz and Stegun, 1972](#); [Gómez-Ros and Kitis, 2000](#)):

$$\int \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' = TE_2\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (33)$$

Aunque las funciones $E_n(z)$ están implementadas en diferentes programas y lenguajes de programación, también es posible evaluar $E_2(z)$ mediante una aproximación racional de la forma:

$$e^z E_2(z) \approx R(z) = 1 - \frac{0.250621 + 2.334733z + z^2}{1.681534 + 3.330657z + z^2} \quad (34)$$

Por lo tanto, haciendo uso de la ecuación (25) y la aproximación racional $R(z)$, es posible describir la ecuación para cinética de primer orden como:

$$I_{TL}(T_M, I_M, E; T) = I_M \cdot \exp \left[\frac{E}{K} \left(\frac{1}{T_{MAX}} - \frac{1}{T} \right) \right] \times \\ \times \exp \left\{ \frac{E}{K \cdot T_M} \cdot \left[R \left(\frac{E}{K T_M} \right) - \exp \left[\frac{E}{K} \left(\frac{1}{T_{MAX}} - \frac{1}{T} \right) \right] \cdot \frac{T}{T_M} \cdot R \left(\frac{E}{K \cdot T} \right) \right] \right\} \quad (35)$$

para cinética de segundo orden:

$$I_{TL}(I_{MAX}, T_{MAX}, E; T) = I_M \cdot \exp \left(\frac{E}{K \cdot T_M} - \frac{E}{K \cdot T} \right) \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{E}{K \cdot T_M} \cdot \left[\frac{T}{T_M} \cdot \exp \left(\frac{E}{K \cdot T_M} - \frac{E}{K \cdot T} \right) \cdot R \left(\frac{E}{K T} \right) - R \left(\frac{E}{K T_M} \right) \right] \right\}^{-2} \quad (36)$$

y para cinética de orden general:

$$I_{TL}(I_{MAX}, T_{MAX}, E; T) = I_M \cdot \exp \left(\frac{E}{K \cdot T_M} - \frac{E}{K \cdot T} \right) \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{b-1}{b} \cdot \frac{E}{K \cdot T_M} \cdot \left[\frac{T}{T_M} \cdot \exp \left(\frac{E}{K \cdot T_M} - \frac{E}{K \cdot T} \right) \cdot R \left(\frac{E}{K T} \right) - R \left(\frac{E}{K T_M} \right) \right] \right\}^{-\frac{b}{b-1}} \quad (37)$$

Así mismo, la integral en energía, E , que aparecen en la expresión (16), no tiene solución analítica, por lo cual se tiene que evaluar numéricamente. Utilizando la regla de Simpson compuesta se tendría:

$$\int_{E_1}^{E_2} f(E) \cdot e^{-\frac{E}{KT}} \cdot \exp \left[\frac{-E_0}{K \cdot T_N} \cdot \frac{T}{T_N} \cdot e^{\frac{1}{K} \left(\frac{E_0}{T_N} - \frac{E}{T} \right)} \cdot R \left(\frac{E}{K T} \right) \right] \cdot dE = \int_{E_1}^{E_2} N(E) \cdot dE \approx \\ \approx \frac{h}{3} \cdot \left\{ N(E_1) + 2 \sum_{i=1}^{(n/2)-1} N(E_{2,i}) + 4 \sum_{i=1}^{(n/2)} N(E_{2,i-1}) + N(E_n = E_2) \right\} \quad (38)$$

La primera operación consiste en definir la variable h , o paso del método, quedando:

$$h = \frac{E_2 - E_1}{(n \equiv \text{Nodos})} = \begin{cases} \text{Gaus} \equiv \frac{E_0 + 3.0 \cdot \sigma - (E_0 - 3.0 \cdot \sigma)}{n} = \frac{6.0 \cdot \sigma}{n} \\ \text{Exponencial} \equiv \frac{E_0 + 7.0 \cdot \sigma - E_0}{n} = \frac{7.0 \cdot \sigma}{n} \end{cases} \quad (39)$$

Así cada nodo de evaluación de la integral viene dado por:

$$E_i = E_1 + i \cdot h \begin{cases} \text{Gaus} \equiv E_0 - 3.0 \cdot \sigma + i \cdot \frac{6 \cdot \sigma}{n} \\ \text{Exponencial} \equiv E_0 + i \cdot \frac{7.0 \cdot \sigma}{n} \end{cases} \quad (40)$$

La expresión (38) sigue un error asociado a la siguiente expresión:

$$Er = \quad (41)$$

$$= \frac{E_2 - E_1}{180} \cdot h^4 \cdot \text{MAX}_{E_1 \leq \xi \leq E_2} |N^{(4)}(\xi)| \begin{cases} G \equiv \frac{6 \cdot \sigma}{180} \cdot \left(\frac{6 \cdot \sigma}{n}\right)^4 \cdot \text{MAX}_{E_0 - 3 \cdot \sigma \leq \xi \leq E_0 + 3 \cdot \sigma} |N^{(4)}(\xi)| \\ E \equiv \frac{7.0 \cdot \sigma}{180} \cdot \left(\frac{7.0 \cdot \sigma}{n}\right)^4 \cdot \text{MAX}_{E_0 \leq \xi \leq E_0 + 7 \cdot \sigma} |N^{(4)}(\xi)| \end{cases}$$

Definiendo, los nodos extremos (1 y N), los nodos pares (2*i*) e impares (2*i*+1), se puede reescribir la ecuación (16) como:

$$I_{TL}(I_N, T_N, E_0, \sigma; T) = \quad (42)$$

$$= I_N \cdot \frac{N(E_1) + 2 \cdot \sum_{i=1}^{(n/2)-1} N(E_{2 \cdot i}) + 4 \cdot \sum_{i=1}^{(n/2)} N(E_{2i+1}) + N(E_N)}{D(E_1) + 2 \cdot \sum_{i=1}^{(n/2)-1} D(E_{2 \cdot i}) + 4 \cdot \sum_{i=1}^{(n/2)} D(E_{2i+1}) + D(E_N)}$$

Así, mediante un número finito de puntos, se podrá evaluar las integrales en energía, y con ellas la intensidad TL de cada pico asociado a distribuciones continuas de trampas. El número de nodos de evaluación se determina en función de la precisión requerida.

I.4.2. Mínimos cuadrados no lineales. Método de Levenberg - Marquardt

Los modelos teóricos descritos en el apartado anterior permiten obtener ecuaciones para la intensidad TL en función de la temperatura, $I(T)$, dependiente de una serie de parámetros (temperatura del máximo, T_M , intensidad del máximo, I_M , energía de activación, E , orden de cinética, b). Asumiendo que la curva TL es la suma de un cierto número de picos, dicha curva viene descrita por una ecuación de la forma:

$$I(T) = \sum_{n=1}^{N_{\text{picos}}} I_M^{(n)} f_{(n)}(T; T_M^{(n)}, E^{(n)}, b^{(n)}) \quad (43)$$

Por tanto, para una curva experimental, consistente en N_P valores (T_j, I_j) , el ajuste utilizando la ecuación (43) se realiza minimizando la función χ^2 correspondiente, definida como:

$$\chi^2(X) = \sum_{j=1}^{N_P} \left[I_j - \sum_{n=1}^{N_{\text{picos}}} I_M^{(n)} f_{(n)}(T_j; T_M^{(n)}, E^{(n)}, b^{(n)}) \right]^2 = \sum_{j=1}^{N_P} [I_j - I(T_j; X)]^2 \quad (44)$$

que depende del conjunto de parámetros cinéticos de los picos, denominados en su conjunto como X .

La condición para un mínimo local de la función χ^2 es:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial X_j} = 0 = -2 \cdot \sum_{i=1}^N [I_{TL} - I(X; T_i)] \cdot \frac{\partial I(X; T_i)}{\partial X_j} = -2 \cdot \sum_{i=1}^N j\phi_i(X) = -2 \cdot j\Phi(X) \quad (45)$$

De la ecuación (45) se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones no lineales donde las variables X son valores desconocidos:

$$\begin{cases} {}^1\Phi(X) = 0 \\ {}^2\Phi(X) = 0 \\ \dots \\ \dots \\ {}^{n\cdot\text{Peak}}\Phi(X) = 0 \end{cases} \quad (46)$$

Mediante desarrollos en serie de Taylor en un entorno del valor X_0 proporcionado como estimación inicial y convirtiendo las variables δX_k en los valores desconocidos:

$$\left\{ \begin{array}{l} {}^1\Phi(X_0 + \delta X) \approx {}^1\Phi(X_0) + \sum_{k=1}^{n \cdot \text{Peak}} \frac{\partial {}^1\Phi}{\partial X_k} \cdot \delta X_k \approx 0 \\ {}^2\Phi(X_0 + \delta X) \approx {}^2\Phi(X_0) + \sum_{k=1}^{n \cdot \text{Peak}} \frac{\partial {}^2\Phi}{\partial X_k} \cdot \delta X_k \approx 0 \\ \dots \\ \dots \\ {}^{n \cdot \text{Peak}}\Phi(X_0 + \delta X) \approx {}^{n \cdot \text{Peak}}\Phi(X_0) + \sum_{k=1}^{n \cdot \text{Peak}} \frac{\partial {}^{n \cdot \text{Peak}}\Phi}{\partial X_k} \cdot \delta X_k \approx 0 \end{array} \right. \quad (47)$$

Por lo tanto, usando la ecuación (43) el sistema de ecuaciones (47) se puede reescribir como:

$$\left\{ \begin{array}{l} {}^1\Phi(X_0 + \delta X) \approx {}^1\Phi(X_0) + \sum_{k=1}^{n \cdot \text{Peak}} \frac{\partial}{\partial X_k} \left[\sum_{i=1}^N [{}^iI_{\text{TL}} - I(X; T_i)] \cdot \frac{\partial I(X; T_i)}{\partial X_1} \right] \cdot \delta X_k \approx 0 \\ {}^2\Phi(X_0 + \delta X) \approx {}^2\Phi(X_0) + \sum_{k=1}^{n \cdot \text{Peak}} \frac{\partial}{\partial X_k} \left[\sum_{i=1}^N [{}^iI_{\text{TL}} - I(X; T_i)] \cdot \frac{\partial I(X; T_i)}{\partial X_1} \right] \cdot \delta X_k \approx 0 \\ \dots \\ \dots \\ {}^{q=n \cdot \text{Peak}}\Phi(X + \delta X) \approx {}^q\Phi(X_0) + \sum_{k=1}^q \frac{\partial}{\partial X_k} \left[\sum_{i=1}^N [{}^iI_{\text{TL}} - I(X; T_i)] \cdot \frac{\partial I(X; T_i)}{\partial X_q} \right] \cdot \delta X_k \approx 0 \end{array} \right. \quad (48)$$

Reescribiendo el sistema de ecuaciones (48) y despreciando los términos de segundo orden, se obtiene:

$$\left\{ \begin{array}{l} {}^1\Phi(X_0 + \delta X) \approx {}^1\Phi(X_0) - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{3 \cdot \text{Peak}} \frac{\partial I(X; T_i)}{\partial X_k} \cdot \frac{\partial I(X; T_i)}{\partial X_1} \cdot \delta X_k \approx 0 \\ {}^2\Phi(X_0 + \delta X) \approx {}^2\Phi(X_0) - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{3 \cdot \text{Peak}} \frac{\partial I(X; T_i)}{\partial X_k} \cdot \frac{\partial I(X; T_i)}{\partial X_2} \cdot \delta X_k \approx 0 \\ \dots \\ \dots \\ {}^{q=3 \cdot \text{Peak}}\Phi(X + \delta X) \approx {}^q\Phi(X_0) - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{3 \cdot \text{Peak}} \frac{\partial I(X; T_i)}{\partial X_k} \cdot \frac{\partial I(X; T_i)}{\partial X_q} \cdot \delta X_k \approx 0 \end{array} \right. \quad (49)$$

Expresando el sistema de ecuaciones forma matricial la expresión (49) se puede reescribir:

$$\begin{bmatrix} \sum_{i=1}^N [I_{TL} - I(X_0; T_i)] \cdot \frac{\partial I(X_0; T_i)}{\partial X_1} \\ \sum_{i=1}^N [I_{TL} - I(X_0; T_i)] \cdot \frac{\partial I(X_0; T_i)}{\partial X_2} \\ \dots \\ \sum_{i=1}^N [I_{TL} - I(X_0; T_i)] \cdot \frac{\partial I(X_0; T_i)}{\partial X_{n, Peak}} \end{bmatrix} = \left\{ \phi_{kq} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial I(X_0; T_i)}{\partial X_k} \cdot \frac{\partial I(X_0; T_i)}{\partial X_q} \right\} \cdot \begin{bmatrix} \delta X_1 \\ \delta X_2 \\ \dots \\ \delta X_q \end{bmatrix} \quad (50)$$

Siendo i = número puntos de medida, j = número de parámetros de ajuste, se define el Jacobiano como:

$$J_{ij}[X_0] = \frac{\partial I(X_0; T_i)}{\partial X_j} \quad (51)$$

Y por tanto se puede expresar ϕ_{kq} como:

$$\phi_{kq} = J^T \cdot J \quad (52)$$

Y la expresión (50) se reescribe en forma matricial como:

$$[Exp_{I_{TL}} - Teo_{I_{TL}}(X_0)] \cdot J^T = J^T \cdot J \cdot \delta \quad (53)$$

Así partiendo de una estimación inicial de los parámetros X_0 , resolviendo el sistema de ecuaciones (53), se obtienen los valores δX , por tanto, siguiendo una relación de recurrencia se puede obtener unos nuevos valores a partir de la anterior iteración de la forma $X_{n+1} = X_n + \delta X$.

Este procedimiento iterativo converge rápidamente sólo si los valores iniciales están cercanos a los verdaderos. Para evitar este inconveniente el método de Levenberg - Marquardt ([Kenneth Levenberg, 1944](#); [Donald W. Marquardt 1963](#)) introduce las siguientes modificaciones:

- a) Introduce un paramétrico de amortiguamiento λ de la forma:

$$[Exp_{I_{TL}} - Teo_{I_{TL}}(X_0)] \cdot J^T = [J^T \cdot J + \lambda \cdot I] \cdot \delta \quad (54)$$

Siendo I la matriz identidad

b) El parámetro de amortiguamiento λ variará en función de los siguientes criterios:

b.1 Evalúa la expresión (38) con los parámetros iniciales $\chi^2(X_0)$.

b.2 Obtención de los parámetros δX , tras resolver el sistema (48) usando.

b.3 Evaluación de la expresión (38) de la forma $\chi^2(X_0 + \delta X)$ y comparamos:

b.3.1 Si $\chi^2(X_0 + \delta X) > \chi^2(X_0)$ se redimensiona λ aumentándolo un orden de magnitud y se vuelve al punto b.2.

b.3.1 Si $\chi^2(X_0 + \delta X) < \chi^2(X_0)$ se redimensiona λ disminuyendo un orden de magnitud, $X_1 = X_0 + \delta X$ y se vuelve al punto b.2.

I.4.3. Solución numérica de sistemas de ecuaciones diferenciales. Método de Runge-Kutta-Felberg (RKF-45). Método Adaptativo

El sistema de ecuaciones diferenciales (2), no tiene solución analítica, por ello es necesario utilizar métodos numéricos para resolverlo. Las soluciones numéricas permiten obtener la variación temporal de las concentraciones (cm^{-3}) tanto de los electrones en las trampas y en la banda de conducción como de los huecos en la banda de valencia y en los centros de recombinación. De esta manera:

- a) Manteniendo constante la temperatura y el coeficiente de generación de pares electrón-hueco asociada con la irradiación, f , se puede simular el proceso de llenado de trampas.
- b) Eliminando la creación de pares electrón-hueco, $f = 0$, y considerando un calentamiento lineal en el tiempo, $T(t) = T_0 + \beta \cdot t$, se simula el proceso de liberación de electrones de las trampas y posterior recombinación que tiene lugar durante la medida de la curva de emisión TL.

El sistema de ecuaciones diferenciales puede escribirse en forma matricial como:

$$\frac{d[n(t)]}{dt} = [F(t, n)] \quad (55)$$

La ecuación (55) representa la evolución temporal del vector concentración de cargas (entendidas estas tanto electrones como huecos) $[n(t)]$ en un instante dado t , reescribiendo la anterior expresión, como:

$$\frac{d[n(t)]}{dt} \approx \frac{[n(t + \Delta t)] - [n(t)]}{\Delta t} = [F(t, n)] \quad (56)$$

Reescribiendo $\Delta t = H$, $[n(t+H)] = [n_{k+1}]$ y $[n(t)] = [n_k]$, la ecuación anterior se convierte en:

$$[n_{k+1}] = [n_k] + H \cdot [F(t_k, n_k)] \quad (57)$$

De esta forma, se puede diseñar un proceso iterativo para simular tanto el proceso de llenado durante la irradiación, como el de vaciado durante el calentamiento.

El método numérico de Runge-Kutta-Felberg (RKF-45) se basa en una estimación de la función $[F(t_k, n_k)]$ en seis puntos, de la forma:

$$\begin{aligned} [k_1] &= H \cdot [F(t_k, n_k)] \\ [k_2] &= H \cdot \left[F\left(t_k + \frac{H}{4}, n_k + \frac{k_1}{4}\right) \right] \\ [k_3] &= H \cdot \left[F\left(t_k + \frac{3 \cdot H}{8}, n_k + \frac{3 \cdot k_1}{32} + \frac{9 \cdot k_2}{32}\right) \right] \\ [k_4] &= H \cdot \left[F\left(t_k + \frac{12 \cdot H}{13}, n_k + \frac{1932 \cdot k_1}{2197} - \frac{7200 \cdot k_2}{2197} + \frac{7296 \cdot k_3}{2197}\right) \right] \\ [k_5] &= H \cdot \left[F\left(t_k + H, n_k + \frac{439 \cdot k_1}{216} - 8 \cdot k_2 + \frac{3680 \cdot k_3}{513} - \frac{845 \cdot k_4}{4104}\right) \right] \\ [k_6] &= H \cdot \left[F\left(t_k + \frac{H}{2}, n_k - \frac{8 \cdot k_1}{27} + 2 \cdot k_2 + \frac{3544 \cdot k_3}{2565} - \frac{1859 \cdot k_4}{4104} + \frac{11 \cdot k_5}{40}\right) \right] \end{aligned} \quad (58)$$

Se calcula el vector concentración de cargas $[n]$ en el paso $K+1$, mediante una expresión de orden 4, de la forma:

$$[^{(4)}n_{k+1}] = [^{(4)}n_k] + \frac{25}{216} [k_1] + \frac{1048}{2565} [k_3] + \frac{2197}{4101} [k_4] - \frac{1}{5} [k_5] \quad (59)$$

Se hace una segunda evaluación del vector $[n]$ con una expresión de orden 5 más exacta, de la forma:

$$[^{(5)}n_{k+1}] = [^{(5)}n_k] + \frac{16}{135} [k_1] + \frac{6656}{12825} [k_3] + \frac{28561}{56430} [k_4] - \frac{9}{50} [k_5] + \frac{2}{55} [k_6] \quad (60)$$

Así, se puede hacer una estimación del error cometido de la forma:

$$\|Err_{k+1}\| = \|(5)n_{k+1} - (4)n_{k+1}\| \quad (61)$$

Este error va a permitir optimizar el tamaño del paso durante la ejecución del método, de la forma:

$$H_{k+1} = S_{k+1} \cdot H_0 \quad (62)$$

Donde S_{k+1} es un parámetro que se recalcula en cada paso de la forma:

$$S_{k+1} = 0.84 \sqrt[4]{\frac{\delta \cdot H_0}{\|Err_{k+1}\|}} \quad (63)$$

I.5. Métodos experimentales

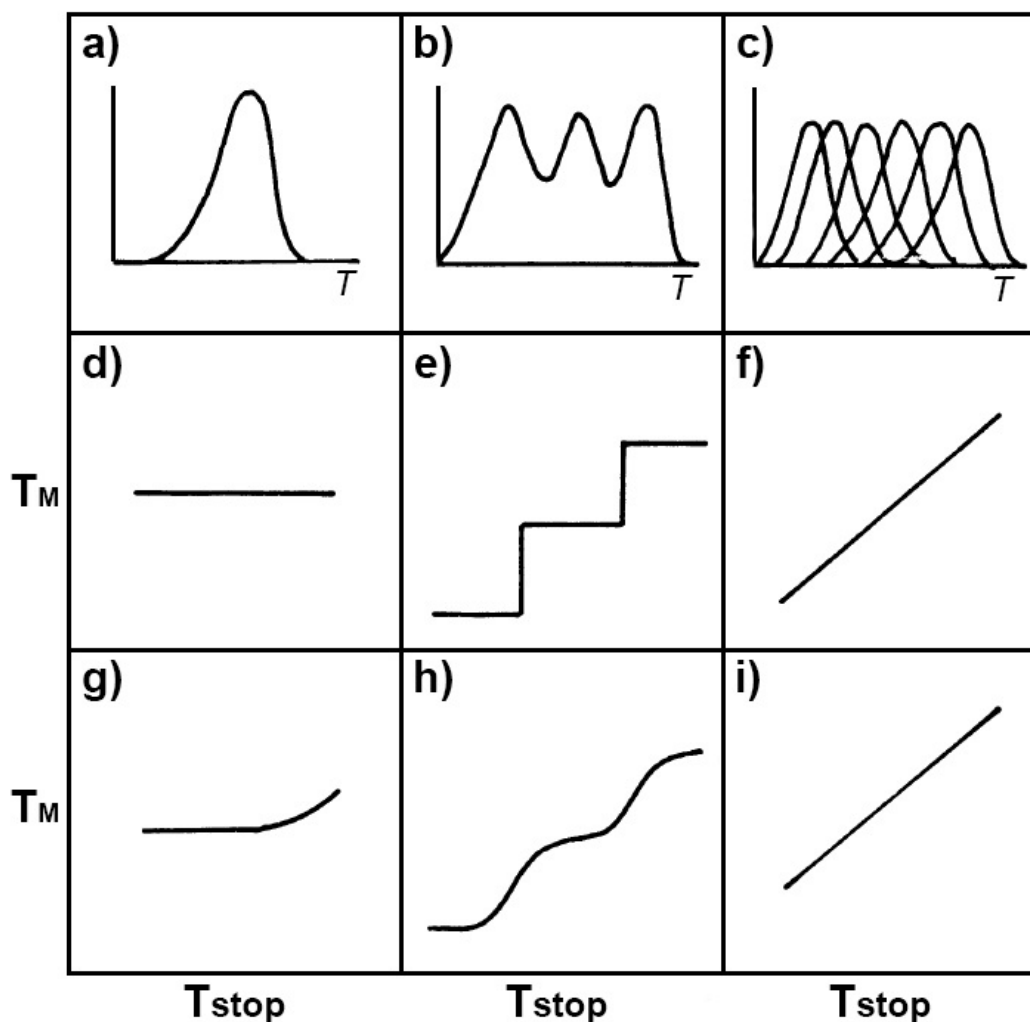
El objetivo de este capítulo es doble, por un lado mostrar la importancia que tiene caracterizar correctamente materiales TL basados en Li, y por otro lado, describir los métodos experimentales de análisis basados en técnicas TL:

I.5.1. Método T_M - T_{stop}

El método denominado T_M - T_{stop} (McKeever, 1988) consiste en calentar linealmente (con una calentamiento lento, 1-2° C/s) una muestra de material previamente irradiada hasta una temperatura T_{stop} , enfriar la muestra hasta temperatura ambiente y calentar de nuevo para obtener la curva de termoluminiscencia, registrando la posición del primer máximo, T_M . El proceso ha de repetirse, irradiando nuevamente la muestra y aumentando T_{stop} en incrementos cortos (2-3 °C) para representar los valores de T_M obtenidos frente al valor de T_{stop} correspondiente.

La figura que se obtiene, permite identificar los picos más prominentes, además de proporcionar información sobre su cinética y su distribución (McKeever, 1988) tal como se muestra esquemáticamente en la **Figura 8**.

Figure 8. Representación esquemática del resultado de un análisis siguiendo el método T_M - T_{stop} , en el caso de (a) un pico aislado, (b) varios picos que se solapan (c) una distribución continua o quasi-continua. La segunda fila muestra la curva T_M - T_{stop} obtenida en cada caso cuando la cinética es de primer orden. La tercera fila corresponde a cinéticas de orden general (adaptado de McKeever, 1988)



Las figuras 9 y 10 muestran el resultado de una simulación del método T_M - T_{stop} aplicado a una curva TL formada por cinco picos de primer orden, identificados con números romanos I-V. Tal como se aprecia en la **Figura 9**, la posición del primer máximo no cambia incrementando T_{stop} hasta que el pico correspondiente ha desaparecido. Eso da lugar a las figuras escalonadas que se muestran esquemáticamente en la figura 8 d) y e) y en la figura 10 para este caso. Cuando la cinética no es de primer orden, el máximo se desplaza hacia altas temperaturas, dando lugar al comportamiento representado en la figura 8 g) y h)

Mantener un incremento pequeño para la temperatura T_{stop} es esencial para conseguir una estimación precisa tanto del número, como del tipo de picos. Según puede verse en la figura 9, el método define muy bien los picos más aislados (I, II y V) resultando más complicada la identificación de los que se puedan quedar enmascarados debido al solapamiento (pico IV en este caso).

Por tanto, un análisis correcto del resultado obtenido por este método descrito, permite hacer una primera identificación de los picos presentes en la curva TL así como de su orden de cinética siguiendo el siguiente esquema básico:

- Una línea recta horizontal se asocia con una trampa discreta y cinética de primer orden.
- Una línea recta con pendiente positiva se asocia con una distribución continua de trampas.
- Una línea, inicialmente recta y horizontal, que muestra una inclinación al final se asocia con una trampa discreta que sigue cinética de orden general.

Figure 9. Curvas obtenidas mediante simulación del método T_M - T_{stop} para una curva TL formada por cinco picos de primer orden.

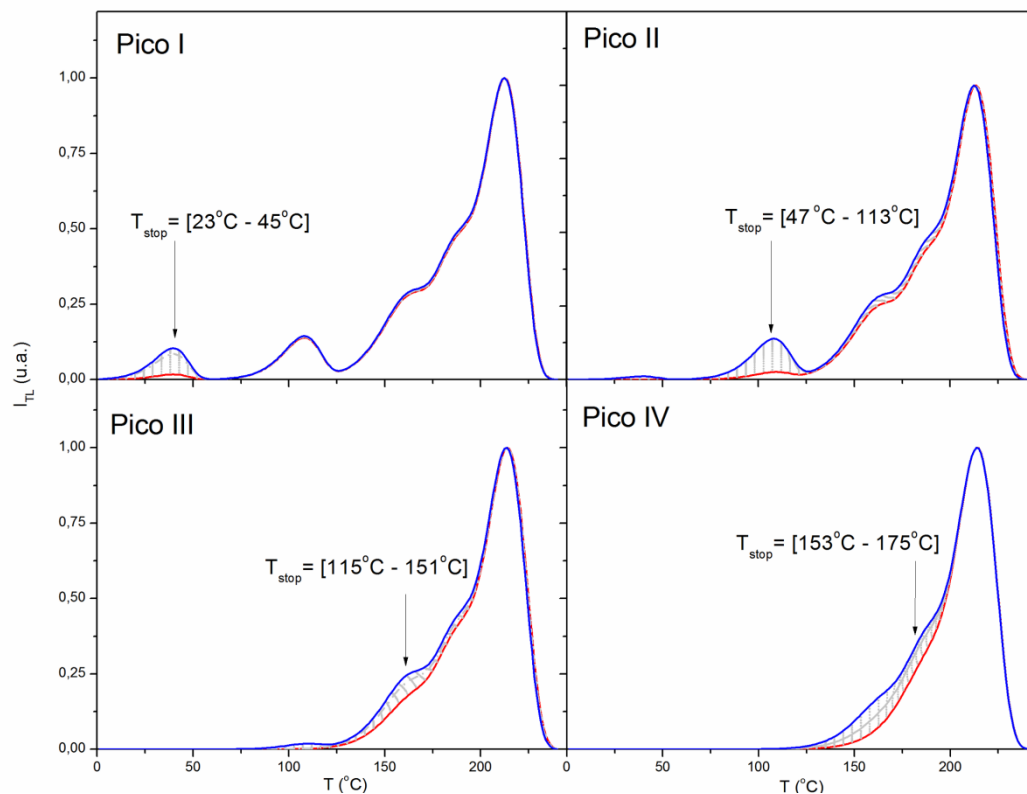
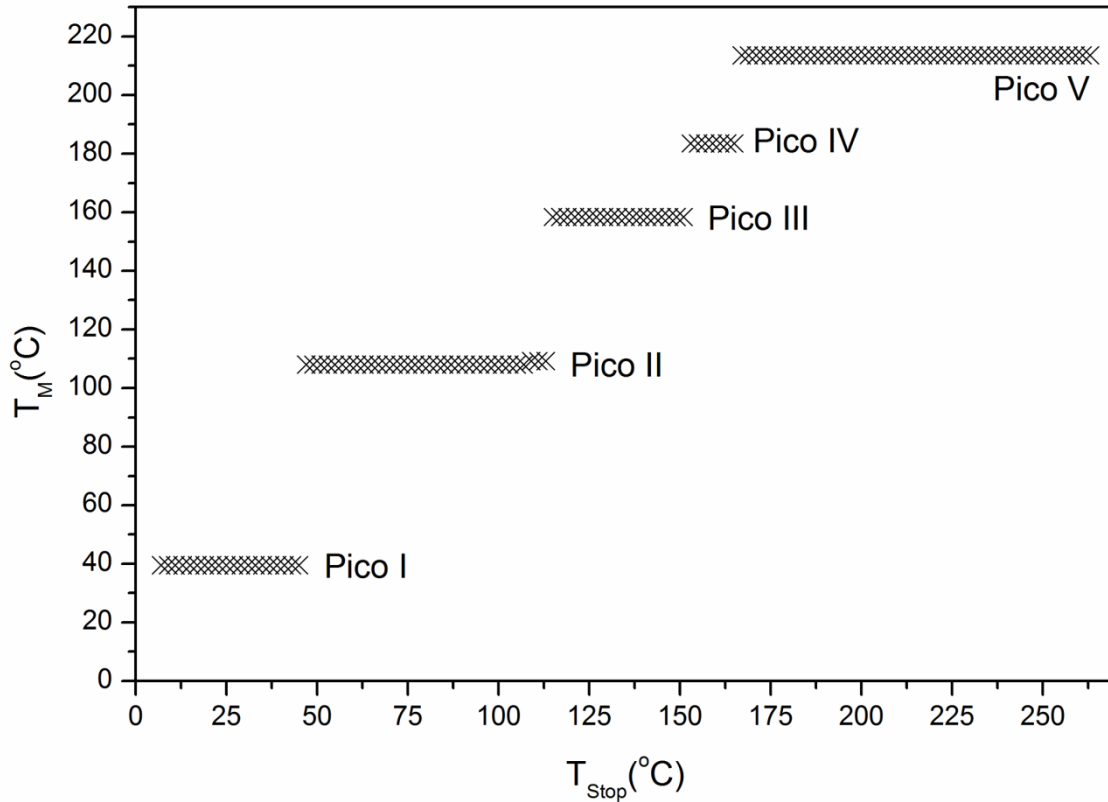


Figure 10. Resultados del método T_M-T_{Stop} para un material cuya curva TL está formada por cinco picos de primer orden.



I.5.2. Método de tasa de calentamiento variable (VHR)

El método de tasa de calentamiento variable, VHR por sus siglas en inglés (various heating rates), es una técnica de análisis de curvas de luz TL experimentales, que resulta útil para estimar los parámetros cinéticos energía de activación, E , y factor de frecuencia, s , de un pico aislado o que pueda aislarse mediante calentamiento parcial o técnicas de deconvolución. El método se basa en la condición de máximo para un pico de primer orden (15), que puede escribirse como:

$$\log\left(\frac{T_{Max}^2}{\beta}\right) = \log\left(\frac{E}{sk}\right) + \frac{E}{k} \frac{1}{T_M} \quad (64)$$

Así, midiendo las curvas TL de diferentes alícuotas de un mismo material con diferentes tasas de calentamiento, β , el valor de $\log(T_{Max}^2/\beta)$ frente a $1/T_M$, debe poderse ajustar mediante una recta de regresión cuya pendiente es E/k y su ordenada en el origen, $\log(E/sk)$.

Este método, aunque formulado según la expresión anterior para trampas discretas que sigan una cinética de primer orden, puede generalizarse para una distribución continua de trampas y aplicarse igualmente en el caso de cinética de orden general, tal como se analizará en detalle al presentar los resultados del artículo 3 en la sección II.5.

I.5.3. Difracción de rayos X (XRD) y termo-difracción de rayos X (TXRD)

Se han utilizado dos técnicas basadas en la difracción de rayos X para investigar la posible existencia de transiciones de fase durante los procesos de irradiación y calentamiento de uno de los materiales TL estudiados: el LiF:Mg,Cu,P.

La difracción de rayos X es una técnica ([Alonso and Finn, 1986](#)), que permite conocer la estructura de la red cristalina de la muestra del material en estudio, en función de los patrones de difracción (o difractogramas), compuesta de un conjunto de picos, cuya intensidad depende tanto de la separación de los planos de difracción característicos de cada material, como del estado de agitación del mismo (debido a la temperatura del mismo). Las diferencias encontradas (o no) entre muestras de un mismo material, pero irradiadas a distintas dosis o a diferentes temperaturas (Termodifracción de rayos X), permitirá explicar (o no) los posibles cambios en las curvas de luz TL.

Tal como se describirá en detalle al presentar los resultados obtenidos en el artículo 4 (sección II.6), se han realizado dos estudios con LiF:Mg,Cu,P, uno mediante TXRD de muestras no irradiadas junto con otro mediante XRD usando muestras irradiadas con diferentes valores de dosis absorbida. Las medidas se realizarán en la unidad CAI de rayos X de la Universidad Complutense de Madrid que cuenta con un difractómetro de polvo Bruker D8 Advance, equipado con una fuente de rayos X de alta estabilidad con ánodo de cobre y un detector SOL-X para dispersión de energía y una gran área activa para difracción de rayos X. El difractómetro funciona en geometría Bragg-Brentano y tiene un intercambiador de muestras automático. El software que utiliza el equipo para la adquisición, tratamiento y evaluación de datos difractométricos es DIFFRACplus.

La estructura cristalina de fluoruro de litio está relacionada con dos celosías cúbicas interpenetradas centradas en la cara (fcc), donde cada catión está rodeado por 6 aniones y viceversa, por lo que los picos de difracción observables se deben a que los

planos con índice de Miller son todos pares o impares, por lo que el índice de cristalinidad se puede escribir de la siguiente manera:

$$Crl = \left[1 - \frac{I_i}{I_{max}} \right] \times 100 \quad (65)$$

Capítulo II.

Resultados:

II.1. Resumen.

Tal como se ha descrito en el capítulo I, los métodos numéricos y las técnicas experimentales usados para el estudio de materiales termoluminiscentes permiten caracterizar su curva de emisión utilizando parámetros cinéticos, como son la energía de activación, el factor de frecuencia y el orden de cinética, definidos a partir de modelos como los descritos en los apartados I.2 y I.3.

Además de las ecuaciones matemáticas descritas en el apartado I.3, este trabajo ha servido para desarrollar nuevas aproximaciones que simplifican el sistema de ecuaciones diferenciales correspondiente al modelo teórico, ([Benavente et al., 2019a](#)). Las expresiones obtenidas, resultan especialmente adecuadas para su uso en algoritmos de ajuste mediante mínimos cuadrados no lineales, ya que utilizan parámetros geométricos, como la temperatura o la intensidad del máximo, cuyos valores iniciales son más fáciles de estimar a partir de la propia curva TL.

Utilizando dichas ecuaciones se han desarrollado nuevos programas informáticos para el análisis de curvas TL ([Benavente et al., 2019a](#)), basados en el método de Levenberg - Marquardt descrito en el apartado I.4.2. Así mismo, se han desarrollado otros programas para simular la emisión TL resolviendo numéricamente el sistema de ecuaciones diferenciales que describe el tráfico de electrones y huecos entre los centros de atrapamiento y recombinación, la banda de valencia y la banda de conducción ([Benavente et al. 2019b](#)).

El análisis de una curva TL compleja, se realiza, asumiendo que la ecuación capaz de reproducir dicho modelo, puede escribirse como la suma de las ecuaciones correspondientes a los picos individuales, lo cual es incompatible con la existencia de términos no lineales en el sistema de ecuaciones (2) y para ello se requiere, la

suposición implícita de una cinética de primer orden (la probabilidad de retratamiento debe ser insignificante en comparación con la recombinación durante la lectura). Sin embargo, tal ausencia de reatrapamiento impediría que las trampas se llenasen de electrones durante la irradiación del material. Esta aparente contradicción puede explicarse considerando, que los centros de atrapamiento, pueden actuar como sumideros de electrones tanto durante la irradiación (a temperatura ambiente) como durante el calentamiento (incremento lineal de la temperatura), hasta que la temperatura del material TL sea tal que se favorezca la liberación de electrones de un centro atrapamiento, formándose el pico, pero no de otros que seguirán actuando como sumideros, así de manera que las ecuaciones para cinética de primer orden son compatibles con el llenado de trampas durante la irradiación, si las energías de activación y los factores de frecuencia son los adecuados (Benavente et al. 2019b).

Los métodos numéricos desarrollados se han utilizado junto con las técnicas experimentales apropiadas, descritas en el apartado I.5, para estudiar las propiedades de dos materiales sintéticos basados en litio: el tetraborato de litio dopado con plata y cobre ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Ag,Cu}$) (Benavente et al., 2020a) y el fluoruro de litio dopado con magnesio, cobre y fósforo (LiF:Mg,Cu,P) (Benavente et al., 2020b).

El $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu,Ag}$ es un material sintético con un número atómico efectivo similar al del tejido biológico y susceptible además de ser utilizado como dosímetro de neutrones térmicos enriqueciendo la composición isotópica de litio y boro en ^6Li y ^{10}B respectivamente. Debido a la complejidad de su curva de emisión, formada aparentemente por varios picos lo bastante anchos para sospechar la presencia de picos compuestos o debidos a distribuciones de trampas, se ha realizado un estudio detallado del material, mediante tres técnicas complementarias (Benavente et al., 2020a): $T_M\text{-}T_{\text{stop}}$, análisis de la curva TL mediante deconvolución, usando los programas y las ecuaciones previamente desarrollados y tasa de calentamiento variable (VHR).

El LiF:Mg,Cu,P es otro material sintético ampliamente utilizado en dosimetría de radiaciones por su equivalencia a tejido para fotones y electrones, así como por su elevada sensibilidad que permite medir dosis absorbidas a partir de $1\text{ }\mu\text{Gy}$.

Recientemente, este material ha comenzado a usarse también para valores muy altos de dosis absorbida, en el rango kGy - MGy y es precisamente en ese rango donde se han observado dos fenómenos peculiares: i) la aparición de picos TL de alta temperatura (por encima de unos 200 °C) sin apenas modificación en la región de menor temperatura; y ii) una dependencia de la señal frente a la dosis absorbida que muestra un comportamiento lineal - sublineal en lugar del lineal - supralineal - sublineal habitualmente hallado en la mayoría de los materiales. Tras utilizar técnicas de difracción de rayos X, XRD y TXRD, para comprobar la ausencia de transiciones de fase, se ha desarrollado un modelo que incluye la creación de centros de atrapamiento y de recombinación durante el proceso de irradiación que permite explicar, al menos cualitativamente, el comportamiento observado experimentalmente para la termoluminiscencia del LiF:Mg,Cu,P cuando se irradia con valores muy altos de dosis absorbida.

II.2. Lista de artículos

Los resultados del presente trabajo, además de presentados en congresos nacionales e internacionales, han sido dado lugar a los cuatro artículos siguientes, publicados en revistas internacionales con factor de impacto (incluidas en el JCR):

- **J.F. Benavente**, J.M. Gómez-Ros, A.M. Romero (2019). Thermoluminescence glow curve deconvolution for discrete and continuous trap distributions. Appl. Radiat. Isot. 153, 108843. DOI: 0.1016/j.apradiso.2019.108843.
- **J.F. Benavente**, J.M. Gómez-Ros, A.M. Romero (2019). Numerical analysis of the irradiation and heating processes of thermoluminescent materials. Radiat. Phys. Chem. 170, 108671. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.108671.
- **J.F. Benavente**, J.M. Gómez-Ros, V. Correcher (2020). Characterization of the thermoluminescence glow curve of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu,Ag}$. Radiat. Meas. 137, 106427. DOI: 10.1016/j.radmeas.2020.106427.
- **J.F. Benavente**, J.M. Gómez-Ros, V. Correcher (2020). A kinetic model for the thermoluminescent high dose response of LiF:Mg,Cu,P (MCP-N). Appl. Radiat. Isot. A (enviado). Ref.: ARI-S-20-00824.

A continuación, se incluyen los cuatro artículos, precedidos cada uno por un resumen de su contenido y conclusiones más importantes.

II.3. Artículo 1: *Thermoluminescence glow curve deconvolution for discrete and continuous trap distributions.*

Esta contribución describe las ecuaciones utilizadas para el ajuste de los picos debidos a trampas discretas, introduciendo una aproximación racional para la evaluación de la integral exponencial, más precisa que las aproximaciones asintóticas habitualmente utilizadas (tal como se analiza en el anexo 4.1 del artículo). Además y debido a la conveniencia de sustituir los parámetros cinéticos (energía de activación, factor de frecuencia) por parámetros geométricos cuya estimación inicial puede obtenerse a partir de la forma del pico, se han desarrollado ecuaciones adecuadas para el caso de distribuciones continuas de trampas.

En este caso, la aplicación de las condiciones de máximo a la ecuación (23) no permite reescribirla de forma explícita en términos de la temperatura e intensidad del máximo, T_M e I_M . Sin embargo es posible definir dos parámetros con dimensionalmente equivalentes, T_N e I_N , del siguiente modo:

$$\frac{E_0}{K \cdot T_N^2} = \frac{S}{\beta} \cdot e^{-E_0/K \cdot T_N} \quad (66)$$

$$I_N = I(T_N) \quad (67)$$

con los cuales sí es posible reescribir la ecuación (16) como:

$$I_{TL}(I_N, T_N, E_0, \sigma; T) = I_N \cdot \frac{\int_{E_1}^{E_2} f(E) \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot \exp \left[\frac{-E_0}{K \cdot T_N^2} \cdot e^{\frac{E_0}{K T_N}} \cdot \int_{T_0}^T e^{\frac{-E}{K T'}} \cdot dT' \right] \cdot dE}{\int_{E_1}^{E_2} f(E) \cdot e^{-\frac{E}{kT_N}} \cdot \exp \left[\frac{-E_0}{K \cdot T_N^2} \cdot e^{\frac{E_0}{K T_N}} \cdot \int_{T_0}^{T_N} e^{\frac{-E}{K T'}} \cdot dT' \right] \cdot dE} \quad (68)$$

y donde los parámetros cinéticos, s y n_0 están relacionados con T_N , I_N mediante las ecuaciones:

$$I_N = \frac{s n_0}{\beta} \int f(E) \exp \left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^{T_N} e^{-E/KT'} dT' \right] dE \quad (69)$$

$$\frac{s n_0}{\beta} = \frac{I_N}{\int f(E) \exp \left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^{T_N} e^{-E/KT'} dT' \right] dE}$$

Los parámetros, T_N e I_N no se corresponden con la temperatura ni la intensidad del máximo del pico correspondiente ni tiene por tanto un significado físico. Sin embargo un estudio de los valores de (T_M, I_M) comparados con (T_N, I_N) para un número amplio de curvas simuladas, ha mostrado que la temperatura del máximo es lo bastante próxima al valor de T_M para que dicha temperatura pueda utilizarse como estimación inicial en un algoritmo de mínimos cuadrados como el descrito en la sección I.4.2.

La ecuación (68) puede reescribirse expresando las integrales en temperatura en términos de la aproximación racional de la forma:

$$I_{TL}(I_N, T_N, E_0, \sigma; T) = I_N \frac{\int f(E) e^{-\frac{E}{kT}} \exp \left[\frac{-E_0}{kT_N} \left(\frac{T}{T_N} \right) \exp \left(\frac{E_0}{kT_N} - \frac{E}{kT} \right) R \left(\frac{E}{kT} \right) \right] dE}{\int f(E) e^{-\frac{E}{kT}} \exp \left[\frac{-E_0}{kT_N} \exp \left(\frac{E_0}{kT_N} - \frac{E}{kT_N} \right) R \left(\frac{E}{kT_N} \right) \right] dE} \quad (70)$$

Además, se ha desarrollado un programa de análisis de curvas y deconvolución en picos individuales, basado en las ecuaciones para cinética de primer orden ([Muñiz et al., 1995](#); [Gómez-Ros et al., 1999](#)) (distribuciones discretas o continuas) y cinética de orden general ([Gómez-Ros and Kitis, 2002](#)) que utiliza y en el algoritmo de Levenberg – Marquard para minimización no lineal. Dicho programa, se ha desarrollado combinando las herramientas informáticas:

- a) Intel^(R) Parallel Studio XE2015 Composer Edition para Fortran Windows Integration.
- b) Microsoft Visual Studio 2010.
- c) Microsoft Visual Basic.

Applied Radiation and Isotopes

El nuevo software funciona en un entorno visual y permite analizar curvas complejas de termoluminiscencia, proporcionando los valores de los parámetros cinéticos correspondientes a los picos individuales, su área y la figura de mérito (FOM) para cuantificar la bondad del ajuste. La estimación inicial de los parámetros puede obtenerse a partir de la propia curva y modificarse manualmente.



Thermoluminescence glow curve deconvolution for discrete and continuous trap distributions

J.F. Benavente^{*}, J.M. Gómez-Ros, A.M. Romero

CIEMAT, Av. Complutense 40, E-28040, Madrid, Spain



HIGHLIGHTS

- New software for thermoluminescence glow curve deconvolution has been developed.
- Accurate algebraic equations for first order and general order kinetics have been obtained.
- New equation for a continuous trap distribution has been obtained.
- Both discrete and continuous trap equations, the considered parameters can be estimated from the glow curve analysis.
- Results with simulated glow curve is presented and discussed.

ARTICLE INFO

Keywords:

Thermoluminescence
Glow curve
Deconvolution
Thermoluminescent dosimetry

ABSTRACT

Deconvolution analysis of the thermoluminescent (TL) glow curves proved to be a good complementary method to characterize the individual glow peaks by fitting their kinetic parameters. In this work, new software has been developed for the automatic deconvolution of TL glow curves, assuming either discrete or continuous distribution of trapping centres. The guess estimation of the kinetic parameters is done automatically and can be manually modified, thus allowing the use of the software for routine, processing a large number of measurements, as well as for research purposes. The equations, the methods and the results of the first test are described in detail. The software has been developed by integrating Fortran code and Visual Studio tools to create a graphic easy-to-use environment and permits to obtain the fitted values for the parameters according to the considered model.

1. Introduction

The analysis of thermoluminescence (TL) glow curves (GC) has been extensively used to characterize the glow peak structure over some thirty years (Horowitz and Yossian, 1995), starting from early works using first order kinetics and simplifications like Podgorsak approximation (McKeever, 1980; Horowitz and Moscovitch, 1986; Delgado and Gómez-Ros, 1988, 1990) to recent advances dealing with theoretical and practical considerations about peaks overlapping (Sadek and Kitis, 2018; Kitis and Pagonis, 2019). The fitting methods depend on the assumed models for TL emission, their mathematical equations and the corresponding parameters that permit to describe quantitatively the GC. Because of the complexity of the models dealing with multiple trapping and recombination centres that cannot permit to obtain explicit equations for TL emission, first order kinetics (FOK) (Muñiz et al., 1995; Gómez-Ros et al., 1999; Puchalska and Bilski, 2006) and general order kinetics (GOK) (Gómez-Ros et al., 2002a; Gómez-Ros and Kitis,

2002) are commonly used in the glow curve deconvolution software.

In all the cases, fitting procedures require a first estimation for the parameters, accurate enough to get convergence and such estimation needs to be automatically obtained when a large number of GCs is going to be analysed. Moreover, either discrete or continuous distribution of traps can be found in TL materials (McKeever, 1988), making more difficult to obtain a guess estimation for the kinetic parameters directly from the GC shape in case of a continuous distribution.

This communication describes the TL equations, methods and results of newly developed automatic glow curve deconvolution software, suitable to analyse TL glow curves assuming FOK, GOK and continuous distributions of trapping centres. The analysis of discrete trap distribution is mainly based on previous works for FOK (Muñiz et al., 1995; Gómez-Ros et al., 1999) and GOK (Gómez-Ros and Kitis, 2002) but adding an improved capability for the automatic detection of individual glow peaks and the automatic initial guess estimation of fitting parameters. For the continuous distribution of traps, an entirely new

^{*} Corresponding author. CIEMAT, Av. Complutense 40, 28040, Madrid, Spain.
E-mail address: jf.benavente@ciemat.es (J.F. Benavente).

method has been developed.

2. Materials and methods

2.1. Fitting equations

The TL intensity for a glow peak following first order kinetics (FOK), i.e. when retrapping probability is negligible, is given in case of linear heating by the equation (McKeever, 1988):

$$I(T) = s n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left\{-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right\} \quad (1)$$

where n_0 is the initial density of trapped charge carriers, s is the frequency factor, k is the Boltzmann constant, E is the activation energy and $T(t) = T_0 + \beta t$ is the linear heating profile. The kinetics parameters (E , s , n_0) can be replaced by the set of parameters (E , T_M , I_M), where the temperature and intensity of the maximum, T_M and I_M , are obtained from the maximum condition ($dI/dT = 0$) thus giving:

$$\frac{E}{kT_M^2} = \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \quad (2)$$

so equation (1) becomes:

$$I(T) = I_M \exp\left(\frac{E}{kT_M} - \frac{E}{kT}\right) \exp\left\{-\frac{E}{kT_M^2} \int_{T_M}^T \exp\left(\frac{E}{kT'} - \frac{E}{kT_M}\right) dT'\right\} \quad (3)$$

The use of (E , T_M , I_M) to characterize individual glow peaks instead of (E , s , n_0) is more convenient as they all three have a geometrical meaning (width, position and intensity, respectively) so it is easier to get a first estimation from the analysis of the glow curve shape, in particular using the calculated 1st and 2nd derivatives and their local minima, as it will be explained in next section.

The integral appearing in equations (1) and (3) can be expressed in terms of the exponential integral function of second order $E_2(x)$ (Abramowitz and Stegun, 1980):

$$\begin{aligned} \int_{T_M}^T \exp\left(\frac{E}{kT_M} - \frac{E}{kT'}\right) dT' &= \\ &= T \exp\left(\frac{E}{kT_M}\right) E_2\left(\frac{E}{kT}\right) - T_M \exp\left(\frac{E}{kT_M}\right) E_2\left(\frac{E}{kT_M}\right) = \\ &= \exp\left(\frac{E}{kT_M} - \frac{E}{kT}\right) T \exp\left(\frac{E}{kT}\right) E_2\left(\frac{E}{kT}\right) - T_M \exp\left(\frac{E}{kT_M}\right) E_2\left(\frac{E}{kT_M}\right) \end{aligned} \quad (4)$$

Because of the integral cannot be solved in an analytical form, asymptotic approximations have been used in previous works (Chen and McKeever, 1997; Kitis et al., 1998). Alternatively, $E_2(x)$ can be evaluated using rational approximations as the following (Abramowitz and Stegun, 1980):

$$\exp(x)E_2(x) \approx R(x) = 1 - \frac{0.250621 + 2.334733x + x^2}{1.681534 + 3.330657x + x^2} \quad (5)$$

As it is discussed in the annex, the rational approximation (5) is more accurate than the asymptotic one for values of $E/kT < 50$. Moreover, the comparison between the values obtained using equation (5) and the built-in implementation of $E_2(x)$ in Matlab and Maple shows a relative discrepancy lower than 0.4% within a wide range ($0.5 < E/kT < 600$), that covers the combination of E and T usually found and it is low enough to be used for fitting purposes.

Then, equation (4) can be written as:

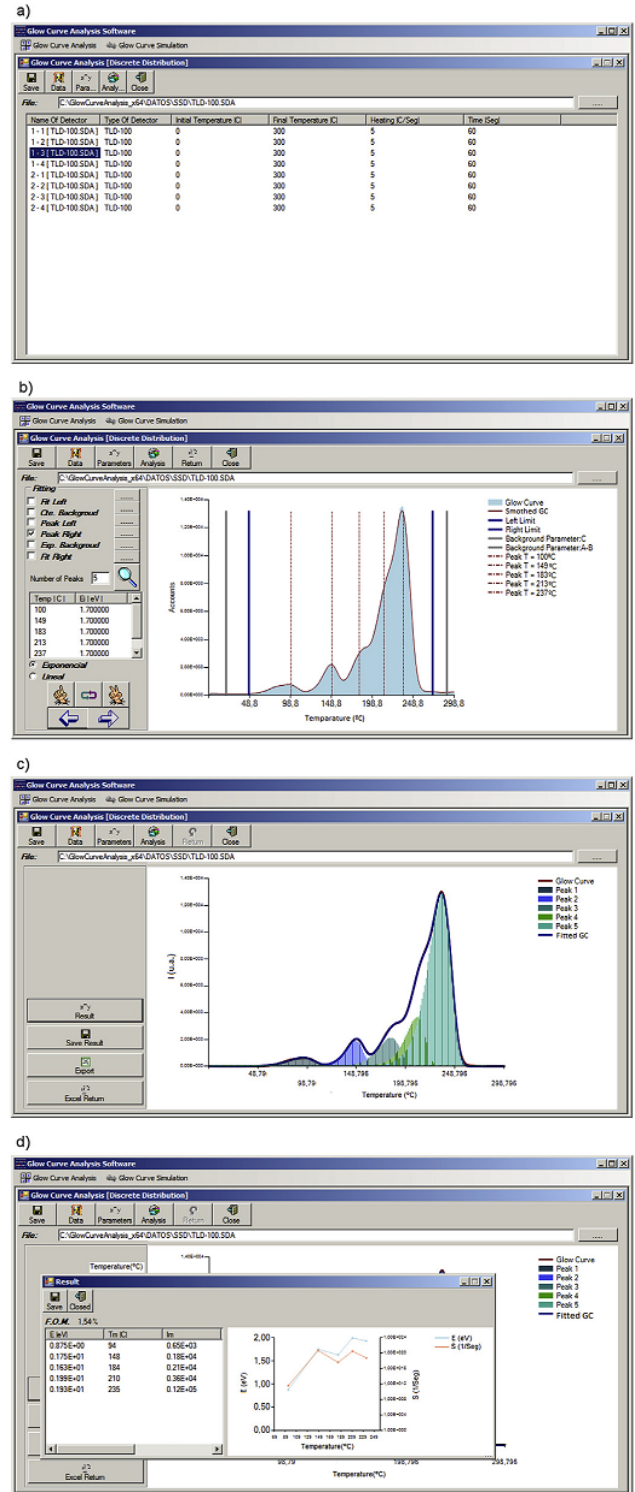


Fig. 1. Example of the deconvolution software work flow: a) file(s) selection; b) graphical parameter estimation; c) fitted glow curve; d) fitted parameters.

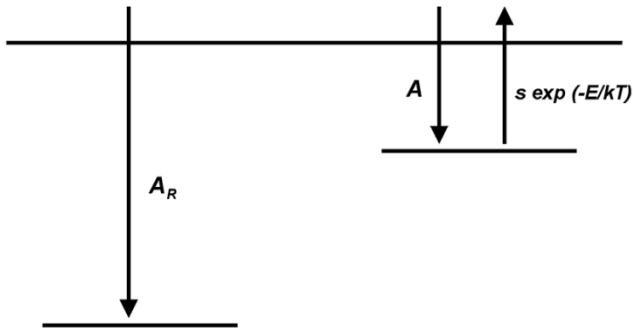


Fig. 2. Schematic energy levels and transitions scheme corresponding to one electron trap and one recombination centre (OTOR). The parameters are described in the text.

Table 1

Kinetic parameters values used to simulate the glow peak due to a continuous trap distribution. For every value of E_0 , two values of s and five values of σ have been considered ($6 \times 2 \times 5 = 60$ combinations of values, either for an exponential and a Gaussian distribution).

distribution type	n_0 (cm ⁻³)	E_0 (eV)	s (s ⁻¹)	σ
exponential	10^6	0.60	$10^6, 10^7$	0.05, 0.075, 0.1, 0.125,
		0.80	$10^8, 10^9$	0.15
		1.00	$10^{10}, 10^{11}$	
		1.20	$10^{12}, 10^{13}$	
		1.40	$10^{14}, 10^{15}$	
		1.60	$10^{16}, 10^{17}$	
Gaussian	10^6	0.80	$10^6, 10^7$	0.05, 0.063, 0.076,
		1.00	$10^8, 10^9$	0.089, 0.102
		1.20	$10^{10}, 10^{11}$	
		1.40	$10^{12}, 10^{13}$	
		1.60	$10^{14}, 10^{15}$	
		1.80	$10^{16}, 10^{17}$	

Table 2

Comparison between the fitted and reference T_M , E and area values for the glow curve REFGL0W.001 ($\beta = 1$ K/s). FOM is compared with the values obtained by the participants in the GLOCANIN project.

parameter		peak
T_M (K)	reference	490.5
	fitted	490.6
	deviation	0.02%
E (eV)	reference	1.1824
	fitted	1.1798
	deviation	-0.22%
area (a.u.)	reference	490003
	fitted	489299
	deviation	-0.14%
FOM	GLOCANIN	0.010%-3.98%
	fitted	0.017%

$$\int_{T_M}^T \exp\left(\frac{E}{kT_M} - \frac{E}{kT'}\right) dT' = \exp\left(\frac{E}{kT_M} - \frac{E}{kT}\right) T R\left(\frac{E}{kT}\right) - T_M R\left(\frac{E}{kT_M}\right) \quad (6)$$

and equation (3) can be rewritten as

Table 3

Comparison between the fitted and reference T_M , E and area values for the glow curve REFGL0W.002 ($\beta = 8.4$ K/s). FOM is compared with the values obtained by the participants in the GLOCANIN project.

parameter		peak 2	peak 3	peak 4	peak 5
T_M (K)	reference	417.2	456.6	484.1	511.7
	fitted	417.3	456.6	484	511.7
	deviation	0.05%	0.00%	-0.02%	0.00%
E (eV)	reference	1.3834	1.4833	1.5832	2.0038
	fitted	1.382	1.4819	1.5808	1.9911
	deviation	-0.10%	-0.09%	-0.15%	-0.63%
area (a.u.)	reference	11100	16898	27401	47302
	fitted	11094	16859	27229	47535
	deviation	-0.05%	-0.23%	-0.63%	0.49%
FOM	GLOCANIN	0.01%-4.46%			
	fitted	0.06%			

Table 4

Fitted T_M , E and area values for the glow curve REFGL0W.010 ($\beta = 6$ K/s). Because of this is an experimentally measured curve, only the FOM is compared with the values obtained by the participants in the GLOCANIN project.

parameter		peak 2	peak 3	peak 4	peak 5
T_M (K)	fitted	415.0	454.2	482.3	509.5
E (eV)	fitted	1.281	1.462	1.441	2.118
area (a.u.)	fitted	4278	4220	6606	9636
FOM	GLOCANIN	4.12% - 8.22%			
	fitted	3.15%			

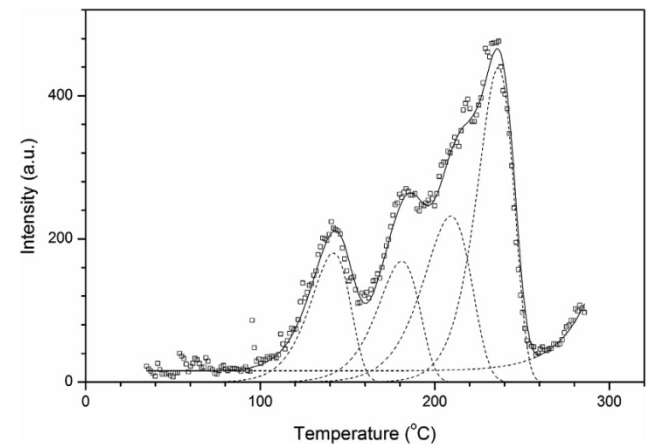


Fig. 3. Glow curve fitting of the reference GC REFGL0W.010.

$$I(T) = I_M \exp\left(\frac{E}{kT_M} - \frac{E}{kT}\right) \cdot \exp\left\{-\frac{E}{kT_M} \left[R\left(\frac{E}{kT_M}\right) - \frac{T}{T_M} \exp\left(\frac{E}{kT_M} - \frac{E}{kT}\right) R\left(\frac{E}{kT}\right) \right]\right\} \quad (7)$$

that includes only algebraic operations so it is adequate to be used in fitting algorithms where many iterative evaluations are required.

For general order kinetic (GOK) and a linear heating rate, β , the TL intensity is given by (McKeever, 1988):

$$I(T) = s n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left\{ 1 + (b-1) \frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right\}^{-\frac{b}{b-1}} \quad (8)$$

where b is the kinetic order. The kinetic parameters s and n_0 can be

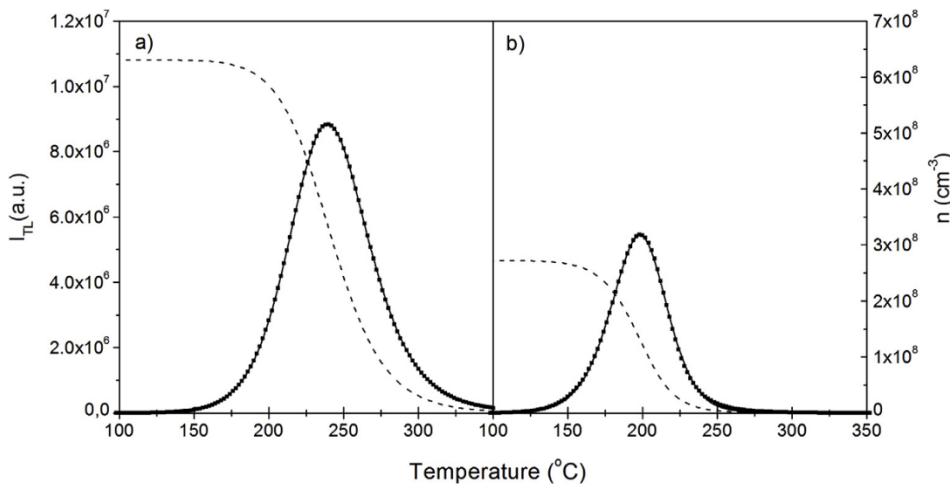


Fig. 4. Fitting results for GOK glow curves assuming a) recombination/retrapping ratio = 1, $A = A_R$; and b) dominant recombination, $A < A_R$. approximations conditions. In both cases, squares are the simulated glow curve (left y-axis), solid line is the fitted GC (left y-axis) and dashed line is the concentration of trapped carriers (right y-axis).

Table 5

Comparison between the fitted and reference E values for two glow curve simulated assuming the OTOR model and fitted by the GOK equation. The fitted kinetic order, b , is also compared with the trapping and recombination probability values, respectively A and A_R .

parameter		$(A = A_R)$	$(A < A_R)$
A (cm^3s^{-1})	reference	10^{-7}	10^{-9}
A_R (cm^3s^{-1})	reference	10^{-7}	10^{-7}
b	fitted	2.00	1.58
E (eV)	reference	1.20	1.20
	fitted	1.19	1.28
	deviation	-0.5%	6.8%
FOM	fitted	0.26%	2.3%

again replaced by the temperature and intensity of the maximum, T_M and I_M , applying the condition $(dI/dT) = 0$:

$$\frac{E}{K \cdot T_M^2} \left\{ 1 + (b-1) \frac{s}{\beta} \int_{T_0}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{K T'}\right) dT' \right\} = \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{K T_M}\right) \quad (9)$$

and now equation (7) can be rewritten as:

$$I(T) = I_M \exp\left(\frac{E}{K T_M} - \frac{E}{K T}\right) \cdot \left\{ 1 + \left(\frac{b-1}{b}\right) \frac{E}{K T_M} \int_{T_M}^T \exp\left(\frac{E}{K T_M} - \frac{E}{K T'}\right) dT' \right\}^{\frac{-b}{b-1}} \quad (10)$$

where the four parameters (T_M , I_M , E , b) have a geometrical meaning in the peak (position, intensity, width and symmetry respectively). equation (9) can be also rewritten using the rational approximation (4,5) resulting:

$$I(T) = I_M \exp\left(\frac{E}{K T_M} - \frac{E}{K T}\right) \cdot \left\{ 1 + \left(\frac{b-1}{b}\right) \frac{E}{K T_M} \left[\left(\frac{T}{T_M}\right) \exp\left(\frac{E}{K T_M} - \frac{E}{K T}\right) R\left(\frac{E}{k T}\right) - R\left(\frac{E}{k T_M}\right) \right] \right\}^{\frac{-b}{b-1}} \quad (11)$$

All the equations considered above, either for first order or general order kinetics, describe the TL emission due to discrete trapping centres, characterized by single values of activation energy E and frequency factor, s . The TL can also arise from an energy distribution of traps, $n(E)$. Assuming first order kinetics and a linear heating rate, β , the TL is

given by (Kitis and Gómez-Ros, 2000; Chen and McKeever, 1997; Gómez-Ros et al., 2006c):

$$I(T) = \int_{E_1}^{E_2} s n(E) \exp\left(-\frac{E}{K T}\right) \exp\left\{-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{K T'}\right) dT'\right\} dE \quad (12)$$

Following previous works (Gómez-Ros et al., 2006a), two mathematical forms of the trap distributions have been considered: an exponential and a Gaussian distribution. For the Gaussian distribution, the trap density is:

$$n_{\text{Gauss}}(E) = \frac{n_0}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp\left(-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (13)$$

and for the exponential distribution, it is:

$$n_{\text{exp}}(E) = \frac{n_0}{\sigma} \exp\left(-\frac{E-E_0}{\sigma}\right) \quad (14)$$

where n_0 is the total concentration of trapped charges, and E_0 and σ are constant describing the position and width of the distribution.

In the case of a continuous traps distribution, the conditions for the temperature and intensity of the maximum, $(dI/dT)_{T=T_M} = 0$, $I(T_M) = I_M$ applied to equation (11) does not permit to rewrite it explicitly in terms of T_M and I_M . Nevertheless, it is possible to define two new parameters, T_N and I_N , fulfilling the conditions:

$$\frac{E}{K T_N^2} = \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{K T_N}\right) \quad (15)$$

$$I(T_N) = I_N \quad (16)$$

It should be noted that neither T_N is the temperature of the maximum nor I_N is the corresponding maximum intensity but, as it will be detailed in section 3, it has been found they are close enough to T_M and I_M values respectively to be used as a guess estimation for the fitting of a glow curve due to a continuous traps distribution.

Using definitions (14) and (15), it is possible to rewrite equation (11), both in case of Gaussian and exponential distribution, replacing s and n_0 by T_N and I_N , thus giving after some algebraic manipulation:

$$I(T) = I_N \cdot \frac{\int_{E_1}^{E_2} f(E) \exp\left(-\frac{E}{k T}\right) \exp\left\{-\frac{E_0}{k T_N} \exp\left(\frac{E_0}{k T_N}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{k T'}\right) dT'\right\} dE}{\int_{E_1}^{E_2} f(E) \exp\left(-\frac{E}{k T}\right) \exp\left\{-\frac{E_0}{k T_N} \exp\left(\frac{E_0}{k T_N}\right) \int_{T_0}^{T_N} \exp\left(-\frac{E}{k T'}\right) dT'\right\} dE} \quad (17)$$

where $n(E) = n_0 f(E)$.

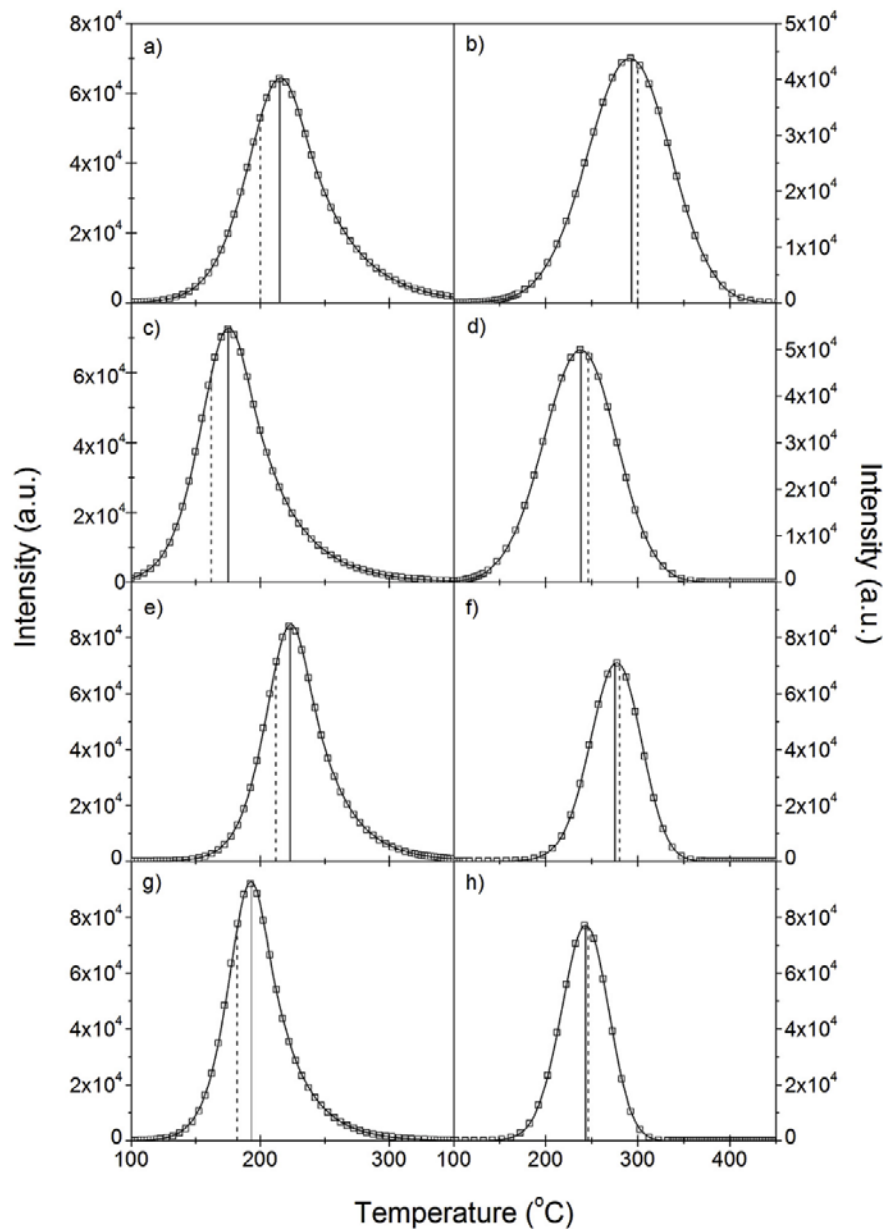


Fig. 5. Fitting of glow curves produced by continuous exponential trap distributions. ($\sigma = 0.075$): a) $E_0 = 1\text{eV}$, $s = 10^{10}\text{s}^{-1}$; c) $E_0 = 1\text{eV}$, $s = 10^{11}\text{s}^{-1}$; e) $E_0 = 1.4\text{eV}$, $s = 10^{10}\text{s}^{-1}$; g) $E_0 = 1.4\text{eV}$, $s = 10^{10}\text{s}^{-1}$; and Gaussian trap distributions ($\sigma = 0.065$): b) $E_0 = 1\text{eV}$, $s = 10^8\text{s}^{-1}$; d) $E_0 = 1\text{eV}$, $s = 10^9\text{s}^{-1}$; f) $E_0 = 1.6\text{eV}$, $s = 10^{14}\text{s}^{-1}$; h) $E_0 = 1.6\text{eV}$, $s = 10^{15}\text{s}^{-1}$. In all the cases, squares are the simulated glow curve, solid line is the fitted curve, vertical solid line is the maximum temperature, T_M , and vertical dashed line is the T_N parameter.

Table 6

Comparison between the fitted and reference E_0 , σ and s values for ten glow curves simulated assuming a continuous exponential distribution of traps ($\beta = 5\text{ K/s}$).

E_0 (eV)			σ			s (s^{-1})			FOM
ref.	fitted	dev.	ref.	fitted	dev.	ref.	fitted	dev.	
1.00	0.975	−2.5%	0.05	0.049	−1.6%	10^{10}	6.0×10^9	−39%	0.57%
1.00	0.967	−3.3%	0.05	0.049	−2.1%	10^{11}	4.7×10^{10}	−52%	0.85%
1.00	0.975	−2.5%	0.075	0.074	−1.6%	10^{10}	6.1×10^9	−39%	0.46%
1.00	0.967	−3.3%	0.075	0.073	−2.2%	10^{11}	4.8×10^{10}	−52%	0.66%
1.00	0.975	−2.5%	0.1	0.098	−1.6%	10^{10}	6.1×10^9	−39%	0.38%
1.00	0.968	−3.2%	0.1	0.098	−2.3%	10^{11}	4.8×10^{10}	−52%	0.55%
1.00	0.976	−2.4%	0.125	0.123	−1.6%	10^{10}	6.2×10^9	−38%	0.33%
1.00	0.968	−3.2%	0.125	0.122	−2.3%	10^{11}	4.9×10^{10}	−51%	0.45%
1.00	0.976	−2.4%	0.15	0.147	−1.7%	10^{10}	6.3×10^9	−37%	0.30%
1.00	0.968	−3.2%	0.15	0.146	−2.5%	10^{11}	4.9×10^{10}	−51%	0.47%

Table 7

Comparison between the fitted and reference E_0 , σ and s values for ten glow curves simulated assuming a continuous Gaussian distribution of traps ($\beta = 5$ K/s).

E_0 (eV)			σ			s (s ⁻¹)			FOM
ref.	fitted	dev.	ref.	fitted	dev.	ref.	fitted	dev.	
1.00	0.990	-1.0%	0.05	0.050	-0.2%	10 ⁸	8.9 × 10 ⁷	11%	0.13%
1.00	0.989	-1.1%	0.05	0.050	0.04%	10 ⁸	8.8 × 10 ⁸	12%	0.17%
1.00	0.990	-1.0%	0.075	0.063	-0.3%	10 ⁸	8.9 × 10 ⁷	11%	0.10%
1.00	0.989	-1.1%	0.075	0.063	-0.2%	10 ⁸	8.8 × 10 ⁸	12%	0.13%
1.00	0.987	-1.3%	0.1	0.076	-0.5%	10 ⁸	7.9 × 10 ⁷	20%	0.08%
1.00	0.988	-1.2%	0.1	0.076	-0.5%	10 ⁸	8.6 × 10 ⁸	14%	0.10%
1.00	0.986	-1.4%	0.125	0.088	-0.9%	10 ⁸	8.2 × 10 ⁷	18%	0.07%
1.00	0.976	-2.4%	0.125	0.087	-2.1%	10 ⁸	6.4 × 10 ⁸	36%	0.09%
1.00	0.974	-2.6%	0.15	0.099	-2.5%	10 ⁸	6.3 × 10 ⁷	37%	0.07%
1.00	0.960	-4.0%	0.15	0.098	-3.9%	10 ⁸	4.4 × 10 ⁸	56%	0.09%

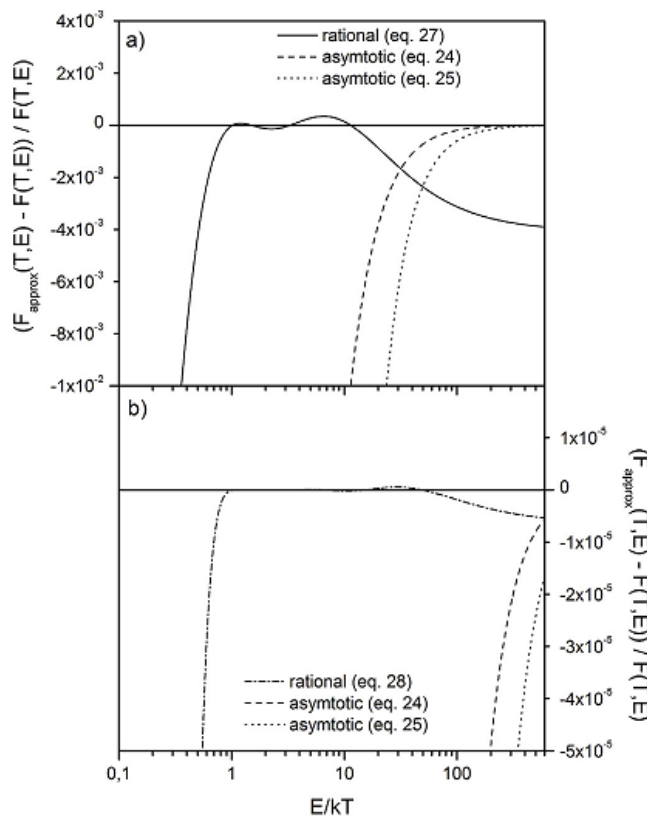


Fig. 6. Comparison of asymptotic and rational approximations to TL integral evaluated using a built-in function of the second order exponential integral, $E_2(E/kT)$. See the text for the discussion.

As it has been done for discrete traps, equation (16) can be rewritten using the rational approximation (4,5), obtaining the equation:

$$I(T) = I_N \cdot \frac{\int_{E_0}^{E_2} f(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left\{-\frac{E_0}{kT_N} \exp\left(\frac{E_0}{kT_N} - \frac{E}{kT}\right) R\left(\frac{E}{kT}\right)\right\} dE}{\int_{E_0}^{E_2} f(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left\{-\frac{E_0}{kT_N} \exp\left(\frac{E_0}{kT_N} - \frac{E}{kT}\right) R\left(\frac{E}{kT}\right)\right\} dE} \quad (18)$$

In both equations (16) and (17), the two energy integrals cannot be solved so they need to be evaluated numerically, for instance using the extended Simpson's Rule (Abramowitz and Stegun, 1980).

2.2. Deconvolution program

A new GC deconvolution software has been developed to deal with FOK, GOK and continuous distribution of traps, based on equations (6), (10) and (17) discussed above (an example of the work flow is illustrated in Fig. 1). The software uses Intel® Parallel Studio XE 2015 Composer Edition for Fortran Windows Integration, Microsoft Visual Studio 2010, and Visual Basic for Applications and Microsoft Office Package to create two-tier architecture that integrates FORTRAN code with the latest version of Visual Studio (2010) through the creation of new DLLs to provide a visual environment to operate the code. The application permits to open the output files from different TLD readers (Harshaw, Risø, Panasonic) and performs the following tasks: i) individual background subtraction; ii) first estimation of the glow peaks fitting parameters: (T_M , I_M , E) in case of FOK, (T_M , I_M , E , b) for GOK, (T_N , I_N , E_0 , σ) for a continuous trap distribution; iii) global glow curve fitting; and iv) calculation of glow peak areas and the kinetic parameters not directly obtained from the fitting (frequency factor).

Assuming a linear heating profile, background signal is fitted by the sum of a constant and an exponential part:

$$I_{background} = A \exp(T/B) + C \quad (19)$$

where either A or C can be zero. In case of discrete traps, the guess estimation of the glow peaks parameters T_M , I_M is obtained from the analysis of the calculated first and second derivatives (Gómez-Ros et al., 1999). The initial value for activation energy, E , is not so critical for most of the values usually found (between 0.5 and 2.5 eV), once an accurate estimation of the position and intensity of the maximum is provided. Therefore, a default value of 1.8 eV is assumed to guarantee the initial shape of the peaks is narrow enough to avoid strong overlapping. Analogously, a default guess value of 1.5 is assumed for the kinetic order, b although it is possible to change it whenever needed.

In case of a continuous trap distribution, although the values for T_M and I_M do not exactly correspond to T_N and I_N , they are respectively close enough to provide a good initial guess for these parameters, as it is discussed in section 3.

The glow curve fitting is performed using an iterative Levenberg–Marquard algorithm to minimise the χ^2 defined as:

$$\chi^2 = \sum_i [I_i - F(T_i, x_1, \dots, x_n, y_1, \dots, y_n, \dots)]^2 \quad (20)$$

where $F(T, x_1, \dots, x_n, y_1, \dots, y_n, \dots)$ is the function used to describe the glow curve by a sum of n individual peaks, each one characterized by a set of parameters depending on the considered kinetic model and the corresponding equation (6) and (10) or (16). Then, the figure of merit (FOM) is used as a measure of the goodness-of-fit for the whole glow curve (Horowitz and Yossian, 1995):

$$FOM = \sum_i \frac{|I_i - I_{fitted}(x_i)|}{Area} \times 100 \quad (21)$$

2.3. TL glow curves

Three sets of TL glow curves have been used to analyse the performance of the developed software, based on the methods and the corresponding equations described in section 2.1.

For first order kinetics, the reference glow curves from the GLOC-ANIN project (Bos et al., 1993, 1994) have been used: REFGLOW.001, (a single synthetic glow peak), REFGLOW.002 (four synthetic glow peaks) and REFGLOW.010 (LiF:Ti,Mg TLD-100 glow curve, read at a linear heating rate of 6 °C/s after irradiation at 200 µGy absorbed dose).

For general order kinetic, the one-trap- one-recombination-centre (OTOR) model (McKeever, 1988; Gómez-Ros et al., 2006b) was used to produce a set of 80 synthetic glow curves for the same number of combinations of trapping parameters (Gómez-Ros et al., 2006b). The corresponding energy level diagram with the allowed transition is

shown in Fig. 2: electron trapping (with probability A), thermal release of trapped electron (with probability $\exp(-E/kT)$, where s is the frequency factor, E is the activation energy, k is the Boltzmann constant and T is the temperature) and electron radiative recombination (with probability A_R).

For the continuous distribution of traps, a new set of synthetic glow curves have been obtained by direct evaluation of equation (11). To consider a representative group of possible situations, 120 different combination of values for E_0 , s and σ , has been employed, summarize in Table 1.

3. Results and discussion

As a first test to analyse FOK glow curves, the software has been used with the reference GLOCANIN curves. For the synthetic glow curves (Tables 2 and 3), the obtained FOM is in the order of the best value obtained by the participants in the GLOCANIN project. Moreover, the relative deviation between the fitted and the reference parameters is negligible for T_M and very low for E and the individual glow peak area ($< 0.7\%$). For the experimentally measured glow curve REFGL0W.010 (Table 4 and Fig. 3), there are not reference values to compare the fitted parameters but the obtained FOM (3.15%) is better than those obtained by all the participants in GLOCANIN (4.12%–8.22%).

To evaluate the case of GOK glow peaks, the set of synthetic glow curves based on the OTOR model described in section 2.3 has been used. Fig. 4 and Table 5 show the result for two selected representative cases. When $A = A_R$ (retrapping-recombination ratio = 1), a very good fitting by a second order kinetic glow peak ($b = 2$) is obtained (low FOM and fitted activation energy E very close to the reference value). When $A < A_R$ (recombination is the dominant process), the glow peak is fitted by a kinetic order value between 1 and 2. In this case, the GOK model is actually an empirical approximation that permits to fit the shape of the glow peak (FOM in the order of 3%, fitted E deviated from the reference value around 10%) (McKeever, 1988; Gómez-Ros et al., 2006b).

The situation in case of a continuous traps distribution is more complicated because an initial estimation for the parameters in equation (11) cannot be easily obtained from the glow curve itself. Therefore, equation (17), depending on E_0 , σ and alternative parameters T_N and I_N defined in equations (14) and (15) of equation (17), has been used to fit the set of 120 simulated glow curves described in section 2.3.

Fig. 5 illustrates the results for eight selected glow curves, four of them corresponding to exponential distributions (a, c, e and g) and the other four to Gaussian distributions (b, d, f, h). Similar results have been obtained in all the cases, where the use of T_M and I_M values, directly calculated from the glow curve, as guess values for T_N and I_N proved to be good enough to permit the convergence of the fitting algorithm with a resulting FOM lower than 1%.

Detailed numerical results for the ten glow curves corresponding to $E_0 = 1\text{eV}$ are listed in Table 6 (exponential distribution) and Table 7 (Gaussian distributions). The relative difference between fitted and reference values for E and σ ranges in 1%–3%. Nevertheless, the fitted s values are very different from the reference ones, up to 50% for exponential distributions. This is a consequence of the dependence of TL intensity on s and E parameters, following a relationship of the type:

$$s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (22)$$

where relatively big changes in frequency factor, s , can be compensated by small changes in activation energy, E (E_0 and σ in case of a continuous distribution), as it can be observed in Table 6. Therefore, the glow curve deconvolution in case of a continuous trap distribution provides a good way to characterize the activation energy distribution although the frequency factor may result inaccurately determined. Dealing with experimentally measured glow curves, the combined use of complementary techniques, glow curve deconvolution, initial rise

(IR), various heating rates (VHR), T_M - T_{STOP} , can be required (Chen and McKeever, 1997).

4. Conclusions

New software for automatic glow curve deconvolution has been developed. The program works in a fully visual environment and provides the values of kinetic parameters, glow peak area and FOM assuming discrete (FOK, GOK) or continuous distribution of traps. In all the cases, the guess estimation for the fitting parameters is automatically obtained from the glow curve shape although it can be manually modified, if desired.

The analysis of GLOCANIN reference curves shows improved results in case of FOK. For GOK, the FOM also indicates a very good fitting, in particular when second order kinetics is found due to similar retrapping-recombination probabilities. In the other cases, a good fitting is also obtained, considering that GOK is an empirical approximation to the OTOR model used to simulate the synthetic glow curves.

The modified equation (17) for a continuous distribution of traps demonstrated that the new parameters T_N , I_N , are close enough respectively to the temperature and the intensity of the maximum, T_M and I_M , to obtain a good convergence using them as initial guess estimations for T_N , I_N .

4.1. Annex: evaluation of the TL integral and their approximations

The equations appearing in the description of TL emission, requires evaluating the integral (Chen and McKeever, 1997):

$$F(T, E) = \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \quad (23)$$

Although this integral cannot be solved in terms of elementary functions, it can be evaluated using the second order exponential integral, $E_2(x)$ (Abramowitz and Stegun, 1980):

$$\frac{1}{T} F(T, E) = E_2\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (24)$$

Several asymptotic approximations have been developed to be applied for large enough values of E/kT . One of them is (Chen and McKeever, 1997; Kitis et al., 1998):

$$\frac{1}{T} F_1^{(asym)}(T, E) = \frac{kT}{E} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) \quad (25)$$

And another more accurate one (Chen and McKeever, 1997):

$$\frac{1}{T} F_2^{(asym)}(T, E) = \frac{kT}{E + 2kT} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (26)$$

As an alternative to equations (24) and (25), rational approximations can be also used (Abramowitz and Stegun, 1980). The general form is:

$$\frac{1}{T} F^{(rat)}(T, E) = T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) R\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (27)$$

where:

$$R(x) = 1 - \frac{0.250621 + 2.334733x + x^2}{1.681534 + 3.330657x + x^2} \quad (28)$$

Or:

$$R'(x) = 1 - \frac{0.2677737343 + 8.6347608925x + 18.0590169730x^2 + 8.5733287401x^3 + x^4}{3.9584969228 + 21.0996530827x + 25.6329561486x^2 + 9.5733223454x^3 + x^4} \quad (29)$$

Fig. 6a compares accuracy of the asymptotic approximations (24)

and (25) and the rational approximation (27) as a function of E/kT . As it can be seen, rational approximation is better for $E/kT < 49.5$ in case of equation (24) and for $E/kT < 31.7$ in case of equation (25). Moreover, this rational approximation shows a relative difference with respect to the built-in E_2 function lower than 0.004 for $0.5 < E/kT < 600$, enough for fitting purposes taking into account the usually expected uncertainties.

For completeness, Fig. 6b also compares the asymptotic approximations (24) and (25) and the rational approximation (28) as a function of E/kT . In this case, rational approximation is better for all the values of E/kT . Relative difference with respect to the built-in E_2 function is lower than 5.5×10^{-6} for $1 < E/kT < 600$.

Acknowledgements

This work is being partially supported by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) under Grant FIS2015-64793-C02.

References

- Abramowitz, M., Stegun, I.A. (Eds.), 1980. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables. Dover Publications, New York, USA.
- Bos, A.J.J., Pijpers, T.M., Gómez-Ros, J.M., Delgado, A., 1993. An intercomparison of glow curve analysis computer programs: I Synthetic glow curves. *Radiat. Prot. Dosim.* 47, 473–477.
- Bos, A.J.J., Pijpers, T.M., Gómez-Ros, J.M., Delgado, A., 1994. An intercomparison of glow curve analysis computer programs: II Measured glow curves. *Radiat. Prot. Dosim.* 51, 257–264.
- Chen, R., McKeever, S.W.S., 1997. Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena. World Scientific Publishing, Singapore.
- Delgado, A., Gómez-Ros, J.M., 1988. An interpretation of the isothermal decay associated with peak-IV and peak-V in the TL of LiF TLD-100. *J. Phys. D Appl. Phys.* 21, 652–656.
- Delgado, A., Gómez-Ros, J.M., 1990. Evolution of TLD-100 glow peak-IV and peak-V at elevated ambient-temperatures. *J. Appl. Phys. D: Appl. Phys.* 23, 571–574.
- Gómez-Ros, J.M., Kitis, G., 2002. Computerised glow curve deconvolution using general and mixed order kinetics. *Radiat. Prot. Dosim.* 101, 47–52.
- Gómez-Ros, J.M., Sáez-Vergara, J.C., Romero, A., Budzanowski, M., 1999. Fast automatic glow curve deconvolution of LiF:Mg,Cu,P curves and its application in routine. *Radiat. Prot. Dosim.* 85, 249–252.
- Gómez-Ros, J.M., Correcher, V., García-Guinea, J., Delgado, A., 2002a. Kinetic parameters of lithium and aluminium doped quartz from thermoluminescence glow curves. *Radiat. Prot. Dosim.* 100, 399–402.
- Gómez-Ros, J.M., Correcher, V., García-Guinea, J., Delgado, A., 2006a. Evolution of the trapped charge distribution due to trap emptying processes in a natural aluminosilicate. *Radiat. Prot. Dosim.* 119, 93–97.
- Gómez-Ros, J.M., Furetta, C., Correcher, V., 2006b. Simple methods to analyse thermoluminescence glow curves assuming arbitrary recombination-retrapping rates. *Radiat. Prot. Dosim.* 119, 339–343.
- Gómez-Ros, J.M., Furetta, C., Cruz-Zaragoza, E., Lis, M., Torres, A., Monsivais, G., 2006c. Dose dependence and thermal stability of the thermoluminescence emission in inorganic dust from mint and camomile. *Nucl. Instrum. Methods A* 566, 727–732.
- Horowitz, Y.S., Moscovitch, M., 1986. Computerized glow curve deconvolution applied to high dose (10^2 – 10^5 Gy) TL dosimetry. *Nucl. Instr. Meth. A* 243, 207–214.
- Horowitz, Y.S., Yossian, D., 1995. Computerised glow curve deconvolution: application to thermoluminescence dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim.* 60.
- Kitis, G., Gómez-Ros, J.M., 2000. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for mixed order of kinetics and continuous trap distribution. *Nucl. Instrum. Methods A* 440, 224–231.
- Kitis, G., Pagonis, V., 2019. On the resolution of overlapping peaks in complex thermoluminescence glow curves. *Nucl. Instrum. Methods A* 913, 78–84.
- Kitis, G., Gómez-Ros, J.M., Tuyn, J.W.N., 1998. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. *J. Phys. D Appl. Phys.* 31, 2636–2641.
- McKeever, S.W.S., 1980. On the analysis of complex thermoluminescence. Glow-curve resolution into individual peaks. *Phys. Stat. Solidi (a)* 62, 331–340.
- McKeever, S.W.S., 1988. Thermoluminescence of Solids. Cambridge University Press, London.
- Muñiz, J.L., Delgado, A., Gómez-Ros, J.M., Brosed, A., 1995. Application of glow curve analysis methods to radiotherapy mailed dosimetry with LiF TLD-100. *Phys. Med. Biol.* 40, 253–268.
- Puchalska, M., Bilski, P., 2006. GlowFit – a new tool for thermoluminescence glow-curve deconvolution. *Radiat. Meas.* 41, 659–664.
- Sadek, A., Kitis, G., 2018. Impact of non-fulfilment of the super position principle on the analysis of thermoluminescence glow-curve. *Radiat. Meas.* 116, 14–23.

II.4. Artículo 2: *Numerical analysis of the irradiation and heating processes of thermoluminescent materials.*

El uso de técnicas de deconvolución basadas en mínimos cuadrados no lineales (tales como las descritas en los apartados I.4.2 y II.3) asumiendo que la curva TL es la suma de picos individuales debidos a trampas con un valor discreto de su energía de activación o distribuciones continuas de trampas, implica que la probabilidad de (re)atrapamiento en cada centro (A_i en el artículo) debe ser despreciable con respecto a la probabilidad de recombinación (A_{nm} en el artículo) durante el calentamiento del material para obtener dicha curva TL para que la curva total pueda ser la suma de picos individuales. Sin embargo, debe haber un (re)atrapamiento no nulo durante la irradiación que permita el llenado de las trampas. Esto parece presentar una contradicción al requerir valores diferentes para la probabilidad de atrapamiento según la situación.

El propósito de este trabajo ha sido mostrar que tal contradicción es sólo aparente, mediante la simulación tanto del proceso de irradiación del material (llenado de las trampas) como de la medida de la curva TL (excitación y recombinación durante el calentamiento del material), para un modelo que incluye, además de los centros de reatrapamiento y recombinación radiativa, centros de recombinación no radiativa (que permiten la recombinación electrón-hueco sin emisión de luz), tal como se representa esquemáticamente en la figura 1 del artículo.

En primer lugar (apartado 3.1 del artículo), se ha considerado una versión muy sencilla del modelo, consistente en dos centros de atrapamiento con energías discretas y un único centro de recombinación radiativa. Con la elección adecuada de los parámetros cinéticos (uno de los centros tiene una energía de activación bastante mayor que la del otro), la tasa de liberación de electrones atrapados resulta despreciable a temperatura ambiente de modo que ambas trampas se llenan de manera homogénea durante la irradiación.

Durante el ciclo de calentamiento, el incremento de temperatura no permite que los electrones atrapados en la trampa con mayor energía de activación se liberen puesto que la tasa de liberación sería:

Radiation Physics and Chemistry

$$p_2 = s_2 \exp(-E_2/kT) \approx 0$$

Sin embargo, la competición entre atrapamiento y liberación en la otra trampa hace que:

$$p_1 = s_1 \exp(-E_1/kT) > A_1(N_1 - n_1)$$

es decir, el reatrapamiento resulta insignificante frente a la liberación de electrones.

En segundo lugar (apartado 3.2. del artículo), se ha considerado un modelo teórico consistente en 6 centros de atrapamiento, uno de recombinación radiativa y otro no radiativa buscando obtener una curva TL con 5 picos, cualitativamente similar a la que se obtiene con un material usado habitualmente en dosimetría de radiaciones LiF:Ti,Mg (TLD-100) (Bos, A.J.J., et al. 1993; Bos, A.J.J., et al. 1994; Delgado, A.,1988; Delgado, A. 1990). Tal como en el caso anterior, junto con las cinco trampas que dan lugar a los picos observables, es necesario suponer la existencia de una sexta trampa con una energía de activación lo bastante alta para no dar lugar a un pico visible en el intervalo de temperaturas considerado pero que, sin embargo, actúa como sumidero de electrones durante el proceso de calentamiento. De esta forma, con valores no nulos tanto para las probabilidades de (re)atrapamiento, A_i , como para las probabilidades de recombinación, A_{mn} , las trampas se llenan durante la irradiación [$A_i \neq 0$; probabilidad de liberación a temperatura ambiente $p_i = s_i \exp(-E_i/kT)$ despreciable] y a su vez el proceso de reatrapamiento no es apreciable durante el calentamiento debido a la presencia de la sexta trampa.

Como consecuencia, puede verse que la existencia de procesos de re(atrapamiento) necesarios para explicar el llenado de las trampas durante la irradiación del material TL, resulta compatible con el ajuste de la curva de emisión TL considerada como la suma de picos individuales debidos cada uno a sus centros de atrapamiento. Además, otros fenómenos como la supralinealidad se puede reproducir suponiendo la presencia de centros de recombinación competitivos, uno radiativo y otro no radiativo.



Contents lists available at ScienceDirect

Radiation Physics and Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/radphyschem

Numerical analysis of the irradiation and heating processes of thermoluminescent materials

J.F. Benavente*, J.M. Gómez-Ros, A.M. Romero

CIEMAT, Av. Complutense 40, 28040, Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Thermoluminescence
First order kinetics
Simulations

ABSTRACT

The deconvolution of thermoluminescence (TL) glow curves into a sum of individual peaks described by First Order Kinetic (FOK) equations, implies that retrapping probability should be negligible compared with recombination during the readout (to avoid non-linearity) but not during irradiation (to allow the filling of the traps with the produced electron-hole pairs). In this contribution, some examples of TL glow curves simulated using a general model are discussed to show that FOK shape and deconvolution into individual glow peaks fitted by FOK equations is compatible with a non-negligible traps filling process during irradiation with the appropriate choice of kinetic parameters and probability factors.

1. Introduction

The emission of thermoluminescence (TL) can be theoretically modelled as the result of transitions of electron and holes between the conduction and valence bands in a material with localized states acting either as trapping or recombination centres (McKeever, 1988; Chen and McKeever, 1997; Chen and Pagonis, 2014). During irradiation, the created electron-holes pairs are trapped in these metastable states and then, during the heating of the material, they are released and recombined or retrapped, depending on the kinetics parameters and transition probabilities.

The models range from the simplest situation of one trapping state and one recombination centre (OTOR) to complex energy-levels with several trapping states and allowed transitions (radiative and non-radiative). In most of the cases, the set of differential equations governing the processes does not have an analytic solution. Nevertheless, assuming the quasi equilibrium condition for the simplest OTOR model, the first order kinetics (FOK) equation (McKeever, 1988; Chen and McKeever, 1997) is obtained for the case of no retrapping, as well as the mixed order kinetics in case of high retrapping-recombination ratios (Gómez-Ros et al., 2006).

Despite of the complexity of the possible TL models, the experimental glow curves actually measured in many TL synthetic materials commonly used in dosimetry (e.g. LiF: Ti, Mg; LiF: Mg, Cu, P) can be fitted by a sum of first order kinetic glow peaks (Horowitz and Yossian, 1995; Muñoz et al., 1995; Delgado and Gómez-Ros, 2001). This may seem contradictory for two reasons: i) FOK equation is derived assuming that

probability of retrapping is negligible compared with the probability of recombination but recombination is required to fill the trapping centres during irradiation; and ii) glow curve deconvolution with two or more peaks (two or more traps) assume that the TL glow curve is the (linear) sum of the individual glow peak but the differential equations system describing the TL emission is not linear.

The main purpose of this work is to present some examples of TL glow curves simulated using a general model, to show that FOK shape and deconvolution into individual peaks fitted by FOK equations is compatible with a non-negligible traps filling process during irradiation (i.e. a non-zero retrapping probability). Therefore, there is no restriction for the traffic of electrons during process, irradiation and readout, thus allowing them to be trapped and released according to the corresponding probability factors and kinetic parameters.

2. Materials and methods

The general model has been considered, consisting of several trapping states for electrons and two competing recombination centres, one radiative and one non-radiative (McKeever, 1988; Chen and McKeever, 1997). The allowed transitions are schematically shown in Fig. 1 and they are: electron trapping and releasing from traps to the conduction band, capture and releasing from of holes from centres to the valence band and both radiative and non-radiative recombination of electrons with holes in the recombination centres. The set of equations describing the processes are:

* Corresponding author.

E-mail address: jf.benavente@ciemat.es (J.F. Benavente).<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108671>

Received 31 July 2019; Received in revised form 3 December 2019; Accepted 27 December 2019

Available online 28 December 2019

0969-806X/ © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

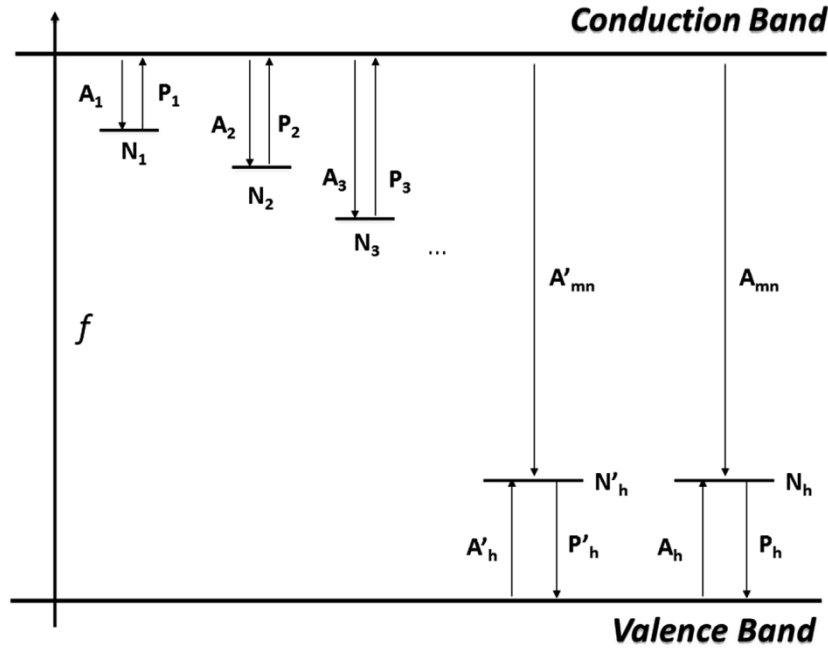


Fig. 1. Energy levels and allowed transitions scheme for the considered model.

$$\begin{aligned}
 \dot{n}_c &= f + \sum_i p_i n_i - n_c [\sum_i A_i (N_i - n_i) + A'_{mn} m' + A_{mn} m] \\
 \dot{n}_i &= -p_i n_i + A_i (N_i - n_i) n_c \\
 \dot{m}' &= A'_h (M' - m') n_h - A'_{mn} m' n_c - p'_h m' \\
 \dot{m} &= A_h (M - m) n_h - A_{mn} m n_c - p_h m \\
 \dot{n}_h &= f - A_h (M - m) n_h + p'_h m' - A_h (M - m) n_h + p_h m
 \end{aligned} \quad (1)$$

where the meaning of the symbols is:

- n_c : electron concentration in the conduction band (cm^{-3})
- n_i : electron concentration in the trapping centres i (cm^{-3})
- m' : hole concentration in the non-radiative recombination centres (cm^{-3})
- m : hole concentration in the radiative recombination centres (cm^{-3})
- n_h : hole concentration in the valence band (cm^{-3})
- N_i : total density of electron trapping centres i (cm^{-3})
- M' : total density of non-radiative recombination centres (cm^{-3})
- M : total density of radiative recombination centres (cm^{-3})
- f : rate of production of electron-hole pairs during irradiation ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)
- A_i : probability factor for the electron trapping centres i (cm^3s^{-1})
- A'_h : probability factor for the non-radiative recombination centres (cm^3s^{-1})
- A_h : probability factor for the radiative recombination centres (cm^3s^{-1})
- A'_{mn} : non-radiative recombination probability (cm^3s^{-1})
- A_{mn} : radiative recombination probability (cm^3s^{-1})
- s_i, E_i : frequency factor (s^{-1}), activation energy (eV) for electron trapping centres i , $p_i = s_i \exp(-E_i/kT)$
- s'_h, E'_h : frequency factor (s^{-1}), activation energy (eV) for the non-radiative recombination centres, $p'_h = s'_h \exp(-E'_h/kT)$
- s_h, E_h : frequency factor (s^{-1}), activation energy (eV) for the radiative recombination centres, $p_h = s_h \exp(-E_h/kT)$
- T : temperature (K)
- K : Boltzman's constant (8.617×10^{-5} eV/K)

The differential equations system (1) has been numerically solved

using the Runge-Kutta-Fehlberg Method (RKF45) (Cheney and Kincaid, 2002). To simulate the irradiation of the material, production of electron-hole pairs at a rate f while keeping a constant temperature has been assumed. For the simulation of the TL glow curve, the system (1) has been solved with $f = 0$ (no irradiation) and a linear heating $T(t) = T_0 + \beta t$. In this case, the TL intensity of the thermoluminescence is proportional to the rate of radiative recombination of electrons and holes, i.e.:

$$I_{TL}(t) = -\dot{m} = -\frac{1}{\beta} \frac{dm}{dT} \quad (2)$$

Deconvolution analysis of the TL glow curves have been performed assuming a linear combination of First Order Kinetic (FOK) glow peaks to obtain their corresponding kinetic parameters (E, T_m, I_m, s) (Muñiz et al., 1995; Delgado and Gómez-Ros, 2001).

3. Results and discussion

Two cases of the general model described by equation (1) and illustrated in Fig. 1 are especially relevant in order to show how glow peaks due to combined retrapping/recombination processes can be however fitted by FOK equations.

3.1. Two traps model

The model consists of two traps and one radiative recombination centre with a negligible probability of thermal release of trapped hole ($p_h = 0$) that it is described by a simplified version of equations system (1) as follows:

$$\begin{aligned}
 \dot{n}_c &= f + \sum_{i=1}^2 p_i n_i - \sum_{i=1}^2 A_i (N_i - n_i) n_c - A_{mn} m n_c \\
 \dot{n}_1 &= -p_1 n_1 + A_1 (N_1 - n_1) n_c \\
 \dot{n}_2 &= -p_2 n_2 + A_2 (N_2 - n_2) n_c \\
 \dot{m} &= A_h (M - m) n_h - A_{mn} m n_c \\
 \dot{n}_h &= f - A_h (M - m) n_h
 \end{aligned} \quad (3)$$

Table 1
Kinetic parameters for the two traps model.

parameters		trap 1	trap 2
trapping centres	E_i (eV)	1.44	3.63
	s_i (s^{-1})	10^{15}	10^{15}
	A_i ($cm^3 s^{-1}$)	10^{-7}	10^{-7}
	N_i (cm^{-3})	10^{10}	10^{10}
radiative recombination centre	A_{mn} ($cm^3 s^{-1}$)	10^{-7}	
	A_h ($cm^3 s^{-1}$)	10^{-6}	
	M (cm^{-3})	10^{11}	

To simulate the irradiation of the material, equation (3) have been solved using the kinetics parameters listed in Table 1 for a constant temperature $T = 273$ K and a rate of production of electron-hole pairs $f = 7.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, thus obtaining the concentration of trapped electrons and holes, respectively $n_1(t)$, $n_2(t)$, $m(t)$, as a function of irradiation time. Then, using these concentrations after increasing irradiation times as initial conditions, the system has been solved again assuming $f = 0$ and a linear heating from $T_0 = 273$ K at a heating rate $\beta = 2$ K/s to obtain the corresponding TL glow curves. The f value has been chosen to obtain a density of produced electron-hole pairs high enough to fill the trapping centres but not so high to produce saturation effects for the longest irradiation time later considered.

With the chosen values for the kinetic parameters, thermal release of trapped electrons is almost negligible at 273 K so both trapping centres were filled homogeneously during irradiation ($A_1 = A_2$, $N_1 = N_2$). Afterwards, the temperatures range during the heating cycle does not permit that the trapped electrons in the trap 2 can be released into the conduction band because:

$$p_2 = s_2 \exp(-E_2/kT) \approx 0 \rightarrow \dot{n}_2 \approx A_2(N_2 - n_2)n_c > 0 \quad (4)$$

Thus, $n_2(t)$ always increases. By the contrary, the competition between the trapping and release processes in trap 1 gives:

$$p_1 = s_1 \exp(-E_1/kT) > A_1(N_1 - n_1) \rightarrow \dot{n}_1 < 0 \quad (5)$$

Fig. 2 shows the glow curve obtained after a simulated irradiation during $t = 0.1$ s (dots) together with the evolution of trapped electron concentration, n_1 (dotted line) and n_2 (dashed line) as a function of the temperature. Both n_1 and n_2 remain constant up to 400 K approximately. When temperature is high enough, trapped electrons in traps 1 start to be released into the conduction band and, because the probability to be trapped by trap 2 or to recombine is higher than to be retrapped by trap 1, the obtained glow peak is very well fitted by a first order kinetic equation (solid line) ($E_1 = 1.42$, $s_1 = 3.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, FOM = 0.4%), although the fitted value for the frequency factor is underestimated. As it was expected from equations (4)-(5), n_1 and n_2 respectively decreases and increases monotonically. These results agree with those reported by Basun et al., (2003).

Good fitting results (FOM = 0.4–1.18%) are obtained simulating longer irradiation times (0.1–2s) but the fitted values for E_1 and s_1 are increasingly underestimated. Fig. 3 shows the fitted E_1 values as a function of irradiation time, together with the corresponding values of $A_2(N_2 - n_2)$. Both values are correlated because the concentration of trapped electrons in trap 2, n_2 , increases with irradiation time thus decreasing the value of $A_2(N_2 - n_2)$. According to equation (3), the lower the $A_2(N_2 - n_2)$ value is, the higher the contributions of recombination and retrapping by trap 1 are. Then, a wider glow peak is obtained and the fitted E_1 value is lower.

3.2. TLD-100 type model

A more complex model has been analysed using the kinetics parameters shown in Tables 2 and 3. In this case, the model is the general one described in section 2, consisting of six electron trapping centres, one radiative and one non-radiative recombination centres. The E and s values of the traps 1–5 have been chosen looking to reproduce the shape of a LiF:Ti,Mg (TLD-100) glow curve (Bos et al., 1994). The sixth trap has been included to obtain the same effect described in section 3.1, i.e.: the prevalence of recombination processes during the TL readout, even though non-zero retrapping probability factor has been considered. To achieve that, the values of the probability factors have been chosen in accordance with the E and s values to permit that the released electrons into the conduction band have more probability to be trapped by the other traps with higher E values than to be retrapped.

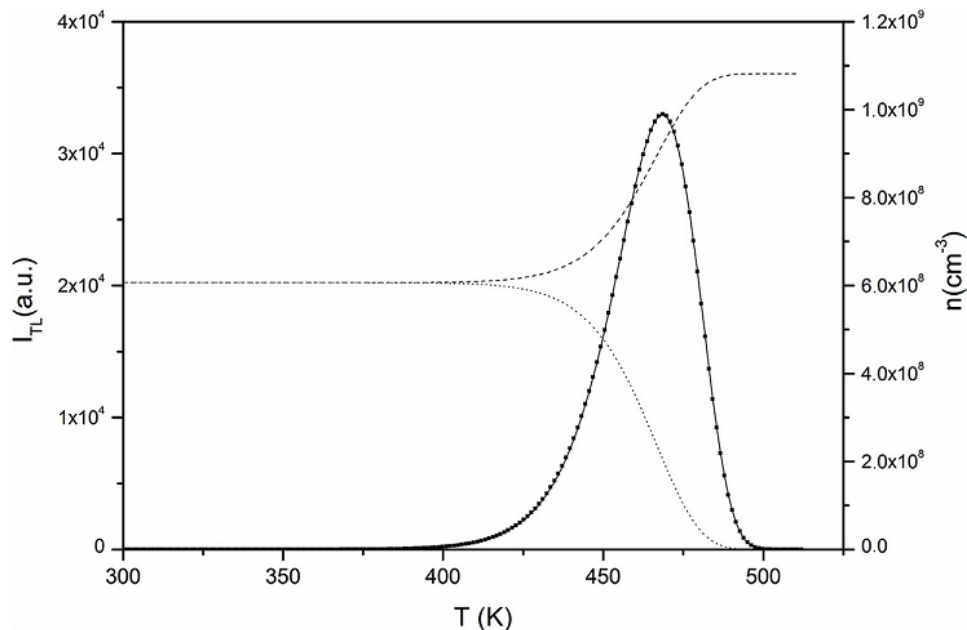


Fig. 2. Results of the simulation for the two traps model (see the text for the chosen parameters) showing: simulated glow curve (dots, left axis), fitted glow curve (continuous line, left axis), electron concentration in the trapping centres (right axis), n_1 (dotted line) and n_2 (dashed line).

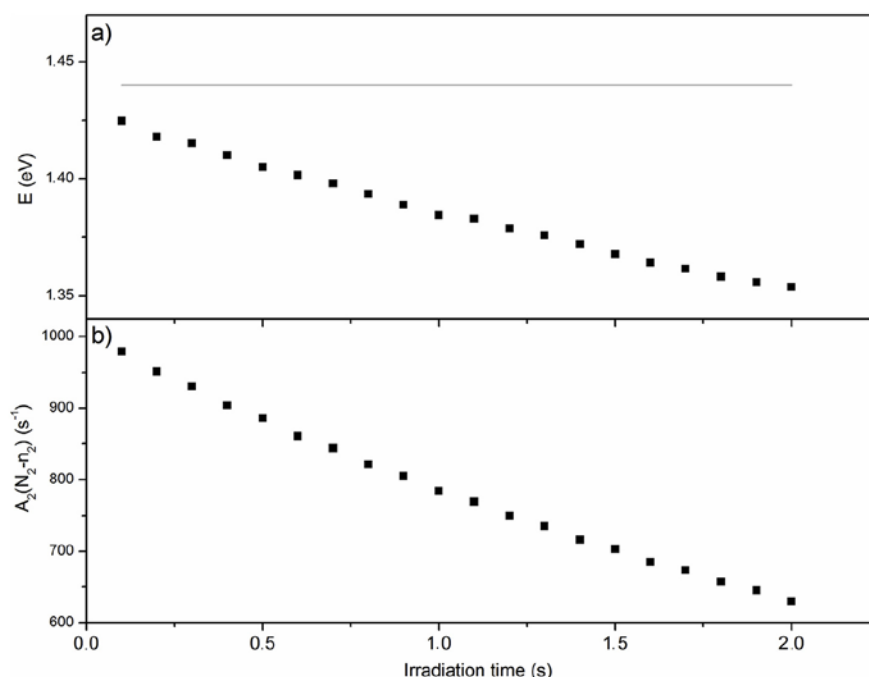


Fig. 3. Results of the simulations for the two trap model as a function of irradiation time (between 0.1 s and 2 s): a) fitted activation energy E_1 obtained using a first order kinetic equation compared with the reference 1.44 eV; b) value of $A_2(N_2-n_2)$ (see the text for the discussion).

The assumed rate of production of electron-hole pairs during irradiation has also been $f = 7.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

Fig. 4 presents the glow curve (dots) obtained after a simulated irradiation during $t = 120 \text{ s}$, together with the evolution of trapped electron concentrations $n_1 - n_6$ (dashed lines from left to right) as a function of the temperature. The glow curve have been simulated assuming the parameters shown in Tables 2 and 3 and a heating rate of 2 K/s . Analogously to the case discussed in the previous section 3.1, the glow curve can be fitted by a sum of five first order kinetic glow peaks (solid lines) because of the competing effect of trap 6 (with a very low release probability $p_6 = s_6 \exp(-E_6/kT)$) that works as an electrons sink, thus making retrapping in traps 1–5 negligible compared with recombination process during the heating cycle.

Table 4 shows the fitting results corresponding to four TL glow curves obtained with the same parameters and irradiation time but different heating rates (2, 4, 8, 12 K/s). The estimation of E and s values based on the various heating rates method (VHR) (Chen and McKeever, 1997) is also provided. As it can be seen, a good fitting is always obtained assuming FOK glow peaks shape, even when the probability factor for the electron trapping centres is not negligible. Nevertheless, the fitted E_i and s_i values differ from the actual values used to simulate the model and such a difference increases when faster heating rates are considered (up to 10% for the activation energy and very significantly in case of the frequency factor).

Moreover, a set of glow curves has been simulated for increasing irradiation times up to $5 \times 10^4 \text{ s}$ and the same heating rate ($\beta = 2 \text{ K/s}$).

Table 3

Kinetic parameters for the recombination centres in the TLD-100 type model.

parameters	recombination centres	
	radiative	non-radiative
$A_{mn} (\text{cm}^3\text{s}^{-1})$	10^{-8}	10^{-8}
$A_h (\text{cm}^3\text{s}^{-1})$	10^{-5}	10^{-11}
$M (\text{cm}^3)$	10^6	10^9
$E_h (\text{eV})$	3.2	3.2
$s_h (\text{s}^{-1})$	4.1×10^{10}	10^{10}

Fig. 5a displays the fitted E_i values compared with the true values used to simulate the glow curves and shown in Table 2. As it can be seen, E_5 tends to be underestimated because the corresponding peak appears when n_6 is rapidly increasing and it is the only trapping centre able to act as an electron sink.

In Fig. 5b, the area of fitted peaks 3 + 4 + 5 (identified in the figure) as TL_{area} is plotted versus the irradiation time. Assuming that the absorbed dose would be proportional to the irradiation time, the TL area exhibits an initial linear dependence on the irradiation time (absorbed dose), followed by a supra-linear region at higher doses due to the filling of the non-radiative recombination centre for long irradiation times.

Table 2

Kinetic parameters for the trapping centres in the TLD-100 type model.

parameters	trapping centres					
	trap 1	trap 2	trap 3	trap 4	trap 5	trap 6
$E_i (\text{eV})$	0.95	1.28	1.42	1.51	2.00	6.02
$s_i (\text{s}^{-1})$	10^{15}	4.0×10^{16}	1.6×10^{16}	2.1×10^{16}	4.1×10^{20}	10^{12}
$A_i (\text{cm}^3\text{s}^{-1})$	10^{-8}	10^{-8}	10^{-8}	10^{-8}	10^{-8}	10^{-8}
$N_i (\text{cm}^3)$	10^{10}	10^{10}	10^{10}	10^{10}	10^{10}	10^{10}

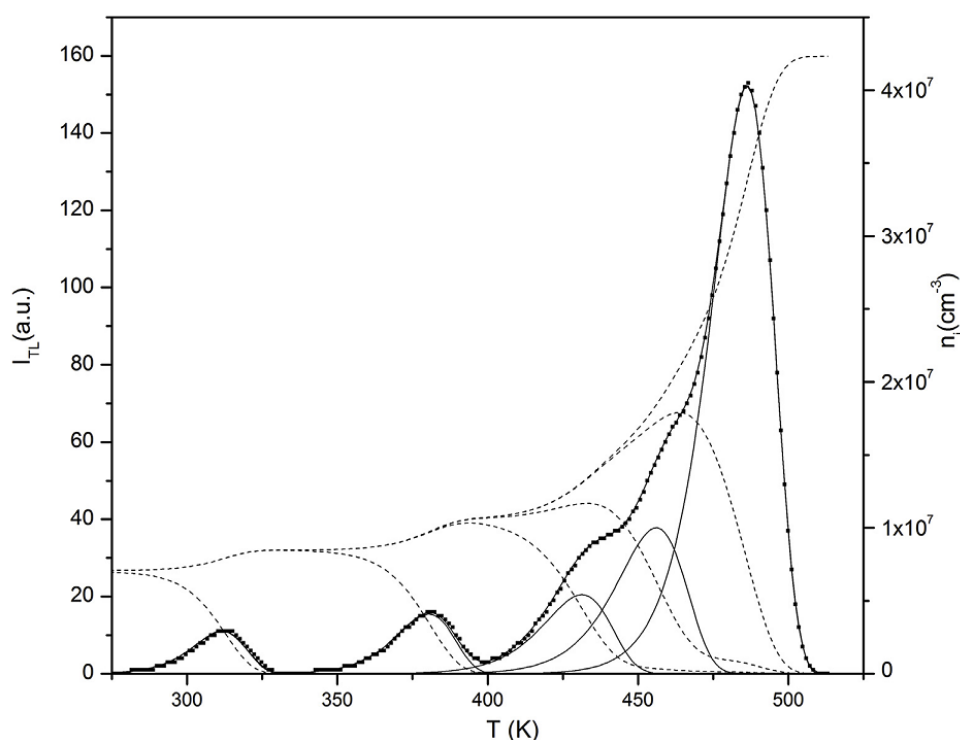


Fig. 4. Result of the simulation for the TLD-100 type simulated model (see the text for the chosen parameters) showing: simulated glow curve (dots, left axis), fitted glow curve and individual glow peaks (continuous line, left axis), electron concentration in the trapping centres (dashed line right axis).

4. Conclusions

As it has been shown, the presence of retrapping processes, needed to explain the filling of trapping centres during irradiation, can be compatible with the fitting of the resulting TL glow curve by FOK individual peaks, for the adequate values of kinetic parameters and probability factors. This can be achieved both for a single peak glow curve and for a complex glow curve (5 peaks). Moreover, other phenomena like supralinearity can be also reproduced together with the FOK behaviour, assuming two competing radiative and non-radiative recombination centres.

CRediT authorship contribution statement

J.F. Benavente: Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Software, Data curation, Writing - original draft. **J.M. Gómez-Ros:** Validation, Writing - review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **A.M. Romero:** Visualization, Investigation.

Declaration of competing interest

X The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Table 4

Comparison between the fitted and the reference values for E and s in the TL glow curves simulated assuming the TLD-100 type model and 4 different heating rates.

parameter		peak 1	peak 2	peak 3	peak 4	peak 5	FOM
T_M (K)	2 K/s	311.8	380.4	431.3	456.0	486.2	0.40%
	4 K/s	317.4	386.5	438.3	463.1	492.6	0.55%
	8 K/s	323.2	393.1	446.1	470.3	499.5	0.64%
	12 K/s	327.1	397.2	451.0	475.2	503.9	0.58%
E (eV)	reference	0.95	1.28	1.42	1.52	2.00	
	VHR	0.98	1.32	1.45	1.67	2.05	
	2 K/s	0.93	1.27	1.40	1.54	1.95	0.40%
	4 K/s	0.91	1.24	1.38	1.55	1.90	0.55%
	8 K/s	0.91	1.24	1.38	1.58	1.85	0.64%
	12 K/s	0.92	1.23	1.36	1.61	1.84	0.58%
s (s^{-1})	reference	1.0×10^{15}	4.0×10^{16}	1.6×10^{16}	2.1×10^{16}	4.1×10^{20}	
	VHR	1.7×10^{15}	6.6×10^{16}	1.4×10^{16}	6.1×10^{17}	4.1×10^{20}	
	2 K/s	2.5×10^{14}	1.4×10^{16}	3.6×10^{15}	1.6×10^{16}	3.3×10^{19}	0.40%
	4 K/s	1.2×10^{14}	5.8×10^{15}	2.1×10^{15}	2.7×10^{16}	1.0×10^{19}	0.55%
	8 K/s	1.2×10^{14}	6.2×10^{15}	2.6×10^{15}	5.8×10^{16}	2.9×10^{18}	0.64%
	12 K/s	1.5×10^{14}	4.8×10^{15}	1.5×10^{15}	1.1×10^{17}	2.4×10^{18}	0.58%

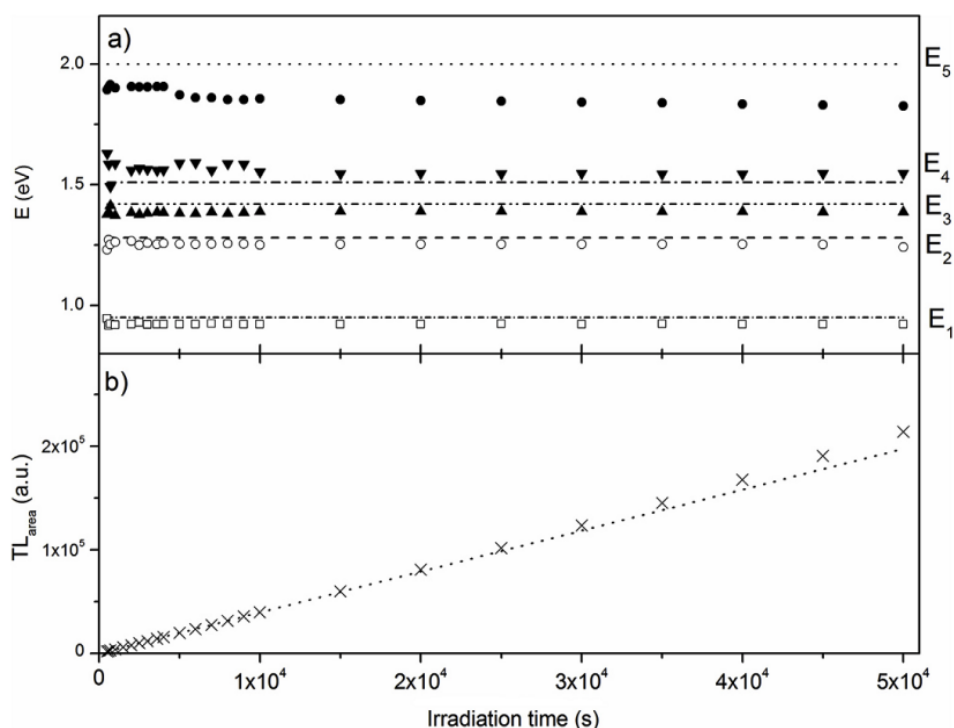


Fig. 5. Results of the simulation for the TLD-100 type simulated model as a function of irradiation time: a) fitted activation energy values for E₁ (open squares), E₂ (open circles), E₃ (close up triangles), E₄ (close down triangles) and E₅ (close circles), obtained using first order kinetic equations compared with the reference (Table 2); b) area of fitted peaks 3 + 4 + 5 (TL_{area}) as a function of simulated irradiation time.

References

- Basun, S., Imbusch, G.F., Jia, D.D., Yen, W.M., 2003. The analysis of thermoluminescence glow curves. *J. Lumin.* 104, 283–294.
- Bos, A.J.J., Pijters, T.M., Gómez-Ros, J.M., Delgado, A., 1994. An intercomparison of glow curve analysis computer programs: II Measured glow curves. *Radiat. Prot. Dosim.* 51, 257–264.
- Chen, R., McKeever, S.W.S., 1997. *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. World Scientific Publishing, Singapore.
- Chen, R., Pagonis, V., 2014. The role of simulations in the study of thermoluminescence (TL). *Radiat. Meas.* 71, 8–14.
- Cheney, W., Kincaid, D., 2002. *Numerical Analysis: Mathematics of Scientific Computing*. Texas University.
- Delgado, A., Gómez-Ros, J.M., 2001. Computerised glow curve analysis: a tool for routine thermoluminescence dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim.* 96, 127–132.
- Gómez-Ros, J.M., Furetta, C., Correcher, V., 2006. Simple methods to analyse thermoluminescence glow curves assuming arbitrary recombination-retrapping rates. *Radiat. Prot. Dosim.* 119, 339–343.
- Horowitz, Y.S., Yossian, D., 1995. Computerised glow curve deconvolution: application to thermoluminescence dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim.* 60.
- McKeever, S.W.S., 1988. *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge University Press, London.
- Muñiz, J.L., Delgado, A., Gómez-Ros, J.M., Brosed, A., 1995. Application of glow curve analysis methods to radiotherapy mailed dosimetry with LiF TLD-100. *Phys. Med. Biol.* 40, 253–268.

II.5. Artículo 3: *Characterization of the thermoluminescence glow curve of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu,Ag}$.*

El $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu,Ag}$ (tetraborato de litio dopado con cobre y plata) es un material sintético que presenta una curva TL compleja con tres picos aparentes que podrían ocultar otros picos demasiado próximos o débiles para mostrarse claramente (Rawat N.S. et al., 2012; Pekpak E. et al 2011; Pekpak E. et al 2010). Esta contribución describe un estudio detallado sobre la termoluminiscencia de este material, realizado mediante tres métodos diferentes: $T_M\text{-}T_{\text{stop}}$ (sección 1.5.1), ajuste y deconvolución de la curva TL (secciones I.4.2 y II.3) y tasa de calentamiento variable (VHR) (sección 1.5.2).

Las muestras utilizadas para este estudio se sintetizaron en el Departamento de Física de la Universidad Estatal de Oklahoma (OKSU, EE.UU.), según se describe en la sección 2 del artículo. Todas las medidas se han realizado utilizando un lector RISØ TL DA-12 cuya fuente incorporada de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ha servido para realizar las irradiaciones necesarias con una tasa de dosis absorbida de 0.012 Gy/s.

Con objeto de identificar los posibles picos ocultos en la curva de TL así como identificar su naturaleza (discretos o continuos, primer orden o no), se ha utilizado el método de $T_M\text{-}T_{\text{stop}}$ siguiendo el procedimiento general descrito en la sección 1.5.1 de esta memoria. Para ello ha sido necesario realizar un total de 300 ciclos de medida según la siguiente secuencia, con 100 valores de $T_{\text{stop}} = 70, 72, 74 \dots 270^\circ\text{C}$:

- i) lectura de borrado de la muestra (*reader annealing*)
- ii) irradiación con una dosis absorbida de 100 mGy (fuente de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$)
- iii) calentamiento lineal a 1°C hasta T_{stop}
- iv) enfriamiento hasta temperatura ambiente
- v) calentamiento de la muestra a 1°C hasta 400°C para registrar la posición del primer máximo, T_M

La representación de T_M frente a T_{stop} (figura 2 del artículo) muestra claramente la presencia de cuatro componentes en el rango de temperaturas considerado que, identificándolas con números romanos son:

- 70-100°C: un segmento inclinado, indicativo de una distribución continua (I)

Radiation Measurements

- 100-170°C: un segmento horizontal seguido de un ligero incremento, indicativo de un pico discreto que no es de primer orden (II)
- 170-225°C: segmento inclinado, indicativo de una distribución continua (III)
- 225-270°C: segmento inclinado indicativo de una distribución continua (IV)

Teniendo en cuenta este resultado, se ha realizado un análisis sistemático mediante deconvolución de las curvas TL, utilizando el programa previamente desarrollado y descrito en la sección III.3 para ajustar las curvas experimentales mediante la suma de cuatro picos:

$$I_{TL}(T) = I_I^{(d.continua)}(T) + I_{II}^{(b)}(T) + I_{III}^{(c.continua)}(T) + I_{IV}^{(c.continua)}(T)$$

En todos los casos, se obtiene un mejor ajuste, es decir un menor valor de la figura de mérito, así como desviación estándar de los parámetros ajustados medios (BIPM, 2008) inferiores al 4,50%, suponiendo una distribución exponencial para el pico I y distribuciones Gaussianas para los picos III y IV. La distribución exponencial para el pico de menor temperatura es consecuencia del vaciado de las trampas que puede afectar a los niveles más superficiales (menor energía de activación y por tanto menor temperatura para la aparición del pico correspondiente), dejando los más profundos que constituyen la cola de la distribución exponencial (Sakurai et al., 2001; Gómez-Ros et al., 2006), es decir:

$$I_{TL}(T) = I_I^{(exponencial)}(T) + I_{II}^{(b)}(T) + I_{III}^{(Gauss)}(T) + I_{IV}^{(Gauss)}(T)$$

Para estudiar la consistencia de los resultados obtenidos, se ha realizado la deconvolución de curvas medidas con diferentes tasas de calentamiento, entre 2 y 8 °C/s, comprobando el comportamiento de los parámetros obtenidos mediante el ajuste de la curva con los que resultan de aplicar el método de tasa de calentamiento variable (VHR), descrito en la sección 1.5.2 de esta memoria).

Dicho método permite obtener la energía de activación, E, de un pico a partir de la pendiente de la recta de regresión de $\log(T_M^2/\beta)$ frente a $1/T_M$. Aunque el método VHR se desarrolló inicialmente para picos discretos con cinética de primer orden, el método proporciona una aproximación bastante buena en el caso de cinética de orden general (Chen and McKeever, 1997) así como para picos debidos una distribución

Radiation Measurements

continua de trampas, obteniéndose en este último caso un valor de la energía de activación efectiva, E_{ff} ([Correcher et al., 2017](#)).

Tal como se muestra en la tabla 2 del artículo, los valores de energía de activación obtenidos mediante VHR son coherentes con los obtenidos mediante ajuste de las curvas (tabla 1). En conjunto, los resultados permiten identificar de forma consistente el número de picos, la estructura de trampas y los parámetros cinéticos asumiendo la existencia de cuatro picos que aparecen entre 50 - 270°C para tasas de calentamiento entre 2 y 8 °C/s, según lo descrito.



Contents lists available at ScienceDirect

Radiation Measurements

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/radmeas>

Characterization of the thermoluminescence glow curve of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu,Ag}$

J.F. Benavente^{*}, J.M. Gómez-Ros, V. Correcher

CIEMAT, Av. Complutense 40, E-28040, Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Thermoluminescence
Lithium borate
Glow curve analysis
Order of kinetics

ABSTRACT

This work presents the characterization of the thermoluminescence (TL) glow curve of a copper and silver doped lithium tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu,Ag}$) made using three different methods to identify the number of peaks, the trap structure and the kinetics parameters: T_M - T_{stop} , glow curve fitting (GCF) and various heating rates (VHR).

The obtained results can be consistently explained assuming four TL glow peaks in the region 50 - 270 °C, originated by a complex trap structure: continuous energy distributions for peaks I, III and IV, and general order kinetics (GOK) discrete trapping level for peak II. Quite similar activation energy values have been obtained by GCF and VHR methods.

1. Introduction

Lithium based thermoluminescent materials are currently used as passive dosimeters in many radiation dosimetry services (Olko et al., 2006). In addition to LiF phosphors, LiF:Ti,Mg and LiF:Mg,Cu,P (Delgado et al., 1995), suitable for many applications because of their sensitivity, photon tissue equivalence and the possibility of use for mixed field dosimetry using pairs of $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ detectors, other detectors based on doped lithium borates (Pekpak et al., 2010) are also used as they show similar advantageous properties, including an increased thermal neutron sensitivity using a ^6Li and ^{10}B enriched material. Moreover, lithium tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) has an atomic effective atomic number, $Z_{\text{eff}} = 7.39$, very close to human tissue (Pekpak et al., 2010).

Different elements (Ag, Cu, In, Mn, P ...) have been used as dopants in lithium tetraborate (Pekpak et al., 2011). Among them, the doubly doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu,Ag}$ exhibited a wide range of TL linear response between 100 mGy and 100 Gy (Patra et al., 2013). Although $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu,Ag}$ has been already studied in terms of synthesis methods, crystalline properties, material characterization (Scanning Electron Microscopy, X-ray diffraction, etc.), and luminescent response (Pekpak et al., 2010, 2011; Patra et al., 2013; Doull et al., 2014; Rawat et al., 2012), its glow curve itself presents a complex structure with three broad apparent peaks whose structure and kinetic properties have not been yet examined in enough detail.

The purpose of this work is to investigate the glow curve structure of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu,Ag}$ by applying a number of different methods to identify the individual glow peaks and the corresponding trapping levels configuration. In particular, the T_M - T_{stop} method (McKeever, 1985) has been

used to reveal the possible presence of hidden peaks as well as to recognize the appropriate kinetics model according to the shape of the T_M - T_{stop} curve. These results have been used to set the equations for the fitting of the glow curves using a previously developed software (Benavente et al., 2019). Special care has been taken to account that just fitting a glow curve by a given combination of peaks is not enough to identify neither peaks nor kinetics models because different sets of parameters can be fitted to the same curve (Chen and McKeever, 1997). Thus, the combined set of experimental methods described in next section has been used to get consistent results.

2. Materials and methods

Synthetic $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu}_{0.4\%}\text{Ag}_{0.1\%}$ was prepared in the laboratories of the Oklahoma State University Physics Department by combustion method from a solution of LiNO_3 (purity of 99%), H_3BO_3 (99.99%), $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (99%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (99.999%) and AgNO_3 (99%) in deionized water (Doull et al., 2014). The solution was successively prepared in several steps consisting of: (i) stirring at 300 °C till the solution reduces from 600 to 50 ml, (ii) increasing the temperature to 450 °C until combustion, (iii) crushing the sample in a mortar and subsequently annealing at 875 °C for 1 h in an alumina boat crucible, (iv) cooling on a metal plate out of the oven.

The thermoluminescence (TL) measurements have been done using an automated reader model Risø TL DA-12 equipped with an EMI 9635 QA photomultiplier with a blue filter (a Melles-Griot FIB002). The samples have been irradiated with the $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ source located inside the TL reader, delivering an absorbed dose rate of 0.012 Gy/s. All the

^{*} Corresponding author. CIEMAT, Av. Complutense 40, 28040, Madrid, Spain.
E-mail address: jf.benavente@ciemat.es (J.F. Benavente).

<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106427>

Received 5 May 2020; Received in revised form 14 June 2020; Accepted 23 June 2020

Available online 10 July 2020

1350-4487/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

measurements have been made in a N₂ atmosphere.

Three different methods for characterizing the TL emission of Li₂B₄O₇:Cu,Ag and the corresponding kinetic parameters have been used: T_M-T_{stop}, glow curve fitting (GCF) and various heating rates (VHR) (McKeever, 1985; Chen and McKeever, 1997).

The T_M-T_{stop} method (McKeever, 1985) permits to identify the most prominent of the peaks in the glow curve, their kinetic order as well as to distinguish between single discrete peaks and continuous or quasi-continuous distribution of peaks. The method has been applied according to the following sequence: i) reader annealing of the sample followed by irradiation at 100 mGy using the ⁹⁰Sr/⁹⁰Y source and linear heating at 1 °C/s to a temperature T_{stop}; ii) cooling to room temperature and reheat of the sample at 1 °C/s up to 400 °C to register the position of the first maximum, T_M; iii) the procedure has been repeated increasing T_{stop} from 70 °C to 270 °C in steps of 2 °C to obtain the plot of T_M versus T_{stop}.

The TL glow curves have been analysed with a deconvolution program that resolves the individual glow peaks assuming either discrete and continuous distribution of trapping centres as well as first and general order kinetics (GOK). This software is based on a long series of previous works (Delgado and Gómez-Ros, 1990; Gómez-Ros et al., 1999; Kitis and Gómez-Ros, 2000; Gómez-Ros and Kitis, 2002) recently upgraded to improve the capability of considering different kinetic models for the peaks of the same glow curve (Benavente et al., 2019).

The software obtains the best fit of the TL glow curve by a linear combination of peaks using a Levenberg–Marquardt algorithm (Horowitz and Yossian, 1995) to minimise the χ^2 function:

$$\chi^2 = \sum_i \left(I(T_i) - \sum_{n=1}^{N_{\text{peaks}}} I_n(T_i) \right)^2 \quad (1)$$

For the peaks arising from a continuous distribution of trapping centres, either a Gauss or an exponential function can be considered, i.e.:

$$n_{\text{Gauss}}(E) = \frac{n_0}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (2)$$

$$n_{\text{exp}}(E) = \frac{n_0}{\sigma} e^{-\frac{E-E_0}{\sigma}} \quad (3)$$

The VHR method (Chen and McKeever, 1997) is based on the equation that relates the activation energy, E , and the frequency factor, s , with the temperature of the maximum, T_M of a single first order kinetic glow peak measured at a linear heating rate, β :

$$\frac{E}{KT_M^2} = \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{KT_M}\right) \quad (4)$$

Thus, the activation energy, E , can be obtained from the slope of the linear dependence of $\log(\beta/T_M^2)$ versus $1/T_M$. In case of a complex glow curve, the E_i values can be obtained from the maximum temperature of fitted glow peaks, T_{Mi} , in glow curves measured at different heating rates, thus comparing these values with the fitted ones to check the consistency to check for the consistency of the results.

Although the VHR method was developed assuming first order kinetics, the method is a very good approximation in case of general order kinetics (Chen and McKeever, 1997). Moreover, an equation similar to (4) is obtained for a peak arising from a continuous distribution of trapping centres, with an effective activation energy E_{eff} replacing the E value (Correcher et al., 2017).

3. Results and discussion

The prompt glow curves of Li₂B₄O₇:Cu,Ag samples measured at a linear heating rate of 2 °C/s immediately after irradiation show three main broad peaks centred around 90 °C, 150 °C and 235 °C (Fig. 1). In order to investigate the peak structure before attempting to analyse the whole glow curve by fitting procedures, the T_M-T_{stop} described in

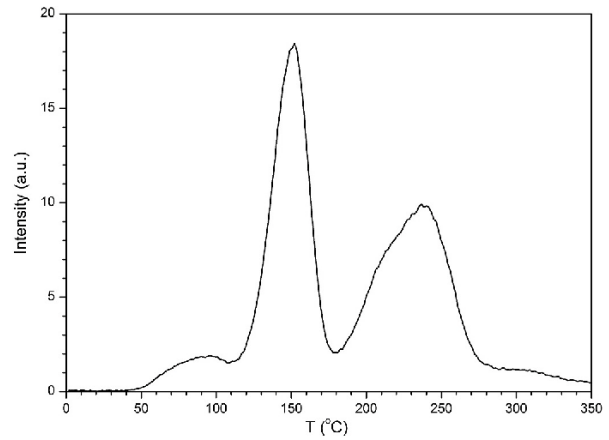


Fig. 1. TL glow curve of Li₂B₄O₇:Cu,Ag measured at a heating rate of 2 °C/s.

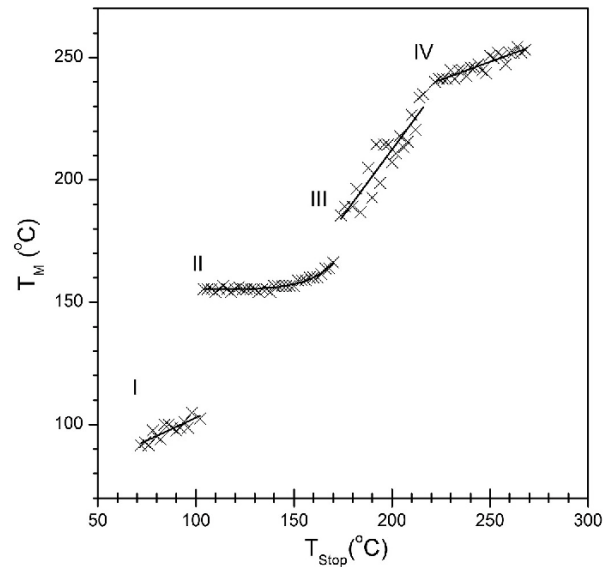


Fig. 2. T_{MAX}-T_{stop} curve for the TL of Li₂B₄O₇:Cu,Ag in the range 70–270 °C.

previous section has been applied. Fig. 2 shows the first maximum, T_M, obtained when the material is reheated after being irradiated and heated up to T_{stop} in the range 70 °C to 270 °C in steps of 2 °C (McKeever, 1985). As it can be seen, four components can be identified: I) a straight increasing line indicating a continuous distribution of peaks in the region 70–100 °C; II) a straight flat line followed by an increasing tail that is usually indicative of a single general order kinetics peak in the region 100–170 °C; III) another straight increasing line indicating a continuous distribution in the region 170–225 °C; and IV) a last straight increasing line corresponding to a continuous distribution in the region 225–270 °C.

According to the results of the T_M-T_{stop} test, the glow curves of samples irradiated at 100 mGy and recorded with a linear heating rate of 2 °C/s up to 350 °C have been fitted by the combination of four peaks:

$$I_{\text{TL}}(T) = I_I^{(\text{continuous})}(T) + I_{\text{II}}^{(\text{GOK})}(T) + I_{\text{III}}^{(\text{continuous})}(T) + I_{\text{IV}}^{(\text{continuous})}(T) \quad (5)$$

considering both Gaussian (equation (2)) and exponential (Equation (3)) distributions for peaks I, III and IV. In all the cases, a better agreement, i.

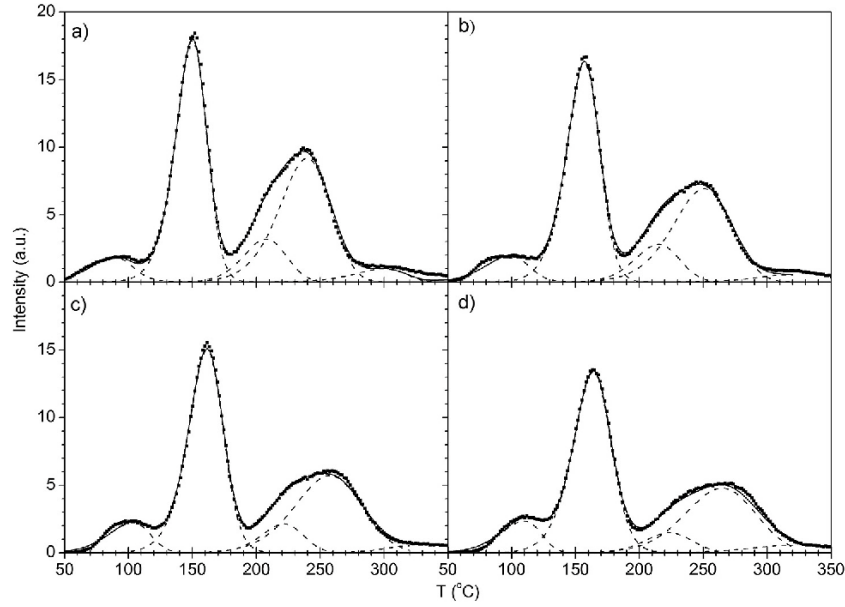


Fig. 3. Glow curve fitting of TL emission of four aliquots, measured at different heating rates: a) $\beta = 2^\circ\text{C/s}$; b) $\beta = 4^\circ\text{C/s}$; c) $\beta = 6^\circ\text{C/s}$; and d) $\beta = 8^\circ\text{C/s}$; showing the experimental glow curves (dots), the fitted curves (solid lines) and the fitted peaks (dashed lines).

e. a lower Figure of Merit (FOM) (Horowitz and Yossian, 1995), has been obtained when an exponential distribution is assumed for peak I and a Gaussian one for peaks III and IV. The presence of an exponential distribution for the lowest temperature peak can be explained as a consequence of the emptying process affecting the shallower levels thus remaining only the deepest exponential tail (Sakurai et al., 2001; Gómez-Ros et al., 2006).

The residual of the fitted curves by equation (5) clearly indicates the presence of some additional contribution in the region above 270 °C. Therefore, a fifth peak has been considered, thus resulting in the following equation:

$$I_{TL}(T) = I_I^{(exp)}(T) + I_{II}^{(GOK)}(T) + I_{III}^{(Gauss)}(T) + I_{IV}^{(Gauss)}(T) + I_V^{(Gauss)}(T) \quad (6)$$

where the fitting equations used for each peak according to the assumed kinetic model are (Benavente et al., 2019):

$$I^{(GOK)} = I_M \exp\left(\frac{E}{KT_M} - \frac{E}{KT}\right) \times \left\{ 1 + \left(\frac{b-1}{b}\right) \frac{E}{K T_M} \int_{T_M}^T \exp\left(\frac{E}{kT_M} - \frac{E}{kT'}\right) dT' \right\}^{-\frac{1}{b-1}} \quad (7)$$

$$I^{(exp)}(T) = \int_{E_0}^{+\infty} s \frac{n_0}{\sigma} \exp\left(-\frac{E-E_0}{\sigma}\right) \times \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \exp\left\{ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT'}\right) dT' \right\} dE \quad (8)$$

$$I^{(Gauss)}(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} s \frac{n_0}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \exp\left[-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}\right] \times \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \exp\left\{ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT'}\right) dT' \right\} dE \quad (9)$$

Table 1

Kinetic parameters (T_M , E_0 and σ for continuous distributions; T_M , E and b for GOK) of peaks of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu,Ag}$, obtained by glow curve fitting. The values are the mean ones obtained from 10 aliquots for each considered heating rate.

peak	assumed kinetics	parameter	beta ($^\circ\text{C/s}$)			
			2	4	6	8
I	continuous exponential	T_M ($^\circ\text{C}$)	89	98	102	109
		E_0 (eV)	0.75	0.76	0.79	0.82
		σ (eV)	0.020	0.017	0.014	0.010
II	GOK	T_M ($^\circ\text{C}$)	148	156	161	162
		E (eV)	1.45	1.45	1.42	1.37
		b	1.34	1.34	1.38	1.42
III	continuous gaussian	T_M ($^\circ\text{C}$)	208	216	220	225
		E_0 (eV)	1.61	1.59	1.70	1.68
		σ (eV)	0.043	0.043	0.039	0.043
IV	continuous gaussian	T_M ($^\circ\text{C}$)	240	250	256	264
		E_0 (eV)	1.36	1.28	1.29	1.28
		σ (eV)	0.030	0.038	0.042	0.044

For equations (8) and (9), the maximum condition $dI(T)/dT = 0$ does not permit to explicitly calculate T_M and I_M . Therefore, both quantities are directly obtained from the fitted individual peak.

Fig. 3 shows the glow curves of four samples irradiated at 100 mGy and measured at heating rates 2, 4, 6, 8 $^\circ\text{C/s}$, fitted by equation (6). The measurements have been repeated with 10 aliquots for each heating rate (40 in total) to obtain the mean values of the fitted kinetic parameters corresponding to every glow peak and heating rate: (T_M , E_0 , σ) for continuous distributions, (T_M , E and b) for the general order kinetics peak (Benavente et al., 2019). In all cases, a FOM lower than 3% has been obtained that can be considered a good fit for experimental data. Moreover, the standard deviation of the mean fitted parameters (BIPM, 2008) is always lower than 4.50%.

The results are summarized in Table 1. As it can be expected (Chen and McKeever, 1997), a gradual increase of the temperature of the maxima, T_M , has been obtained when faster heating rates have been applied. Thus, these T_M values have been used to obtain the activation energy (E in case of discrete trap, E_{eff} in case of continuous distributions)

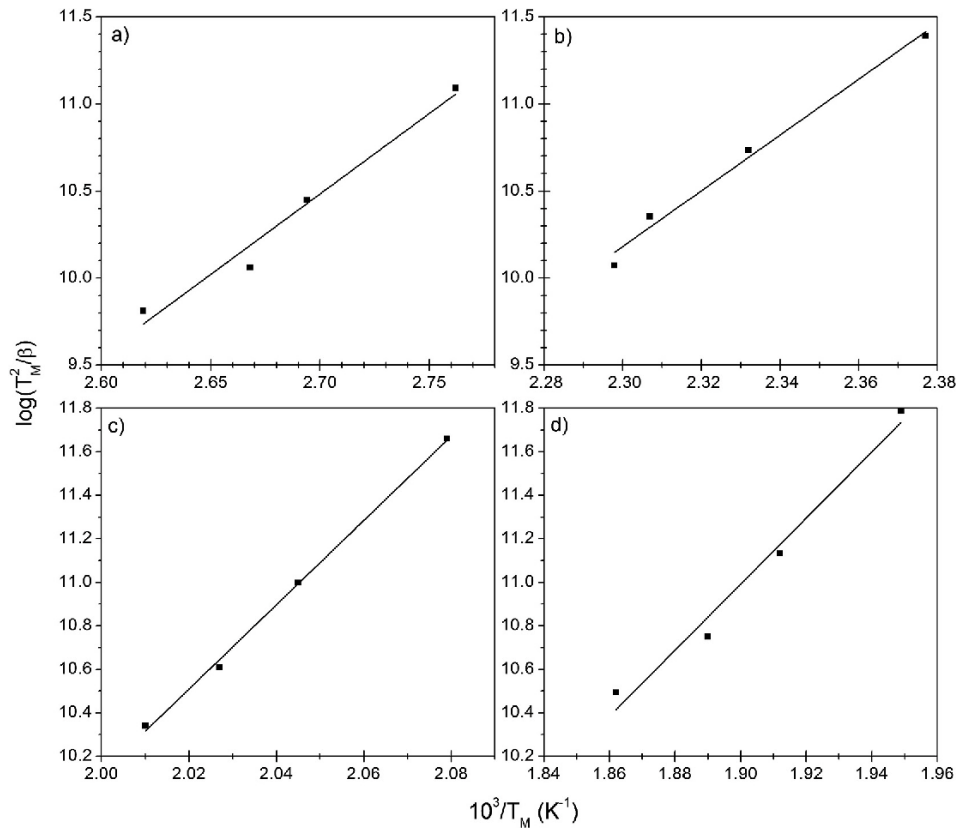


Fig. 4. VHR method results: plot of $-\log(\beta/T_M^2)$ vs. $10^3/T_M$, for peaks I, II, III, IV (respectively figures a, b, c, d). Dots correspond to the mean values obtained from 10 aliquots for each of the four considered heating rates ($\beta = 2, 4, 6, 8$ °C/s).

Table 2

Comparison of activation energy of peaks of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu,Ag}$, obtained by glow curve fitting and VHR method.

peak	assumed kinetics	GC fitted parameters			VHR
		E (eV)	E_0 (eV)	σ (eV)	
I	exponential	–	0.78	0.015	0.80 (0.09)
II	GOK	1.42	–	–	1.38 (0.11)
III	Gaussian	–	1.64	0.042	1.67 (0.05)
IV	Gaussian	–	1.30	0.038	1.31 (0.13)

using the VHR method described in section 2. Fig. 4 plots the values of $-\log(\beta/T_M^2)$ vs. $10^3/T_M$ for heating rates 2, 4, 6, 8 °C and peaks I, II, III, IV (respectively Fig. 4a–d) together with the corresponding linear fitting (correlation coefficient $R \approx 1.0$), whose slope is E/K , being K the Boltzmann's constant.

Table 2 compare the activation energy values obtained by fitting the glow curves (mean values) with those obtained using the VHR method. As it can be seen, the values are consistent in all the cases, even for peaks I, III and IV arising from a continuous distribution of traps. This is not surprising because the fitted σ value indicates a narrow exponential energy distribution for peak I (0.78–0.84 eV approximately) and an effective activation energy, E_{eff} , similar to the energy of the maximum, E_0 , can be expected in case of symmetric energy Gaussian distributions for peaks III and IV.

In summary, the structure of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu,Ag}$ glow curve up to 270 °C can be consistently explained in terms of four peaks with maximum temperatures around 90 °C, 150 °C, 210 °C and 240 °C for a heating rate

of 2 °C/s. The first peak (I) seems to arise from a narrow exponential distribution of trapping centres with activation energy between 0.78 and 0.80, which agrees with a previous reported value (Rawat et al., 2012.) for this peak. The peak II behaves according to general order kinetics with activation energy 1.4 eV (obtained both by GCF and VHR methods). The peaks III and IV are due to continuous Gaussian distributions centred at energies 1.6 and 1.3 eV respectively (also obtained by GCF and VHR methods).

4. Conclusion

The TL glow curve emission of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu,Ag}$ has been studied using three methods: T_M - T_{stop} , GCF and VHR, to identify the number of peaks, the possible trap structure and the corresponding kinetics parameters. The structure of the glow curve assumed for the fitting process have been inferred from the T_M - T_{stop} measurements. Then, consistent results have been obtained that permitted to identify four components from 50 to 270 °C originated by a complex trap structure: continuous energy distributions for peaks I, III and IV, and GOK discrete trapping level for peak II. The obtained exponential energy distribution for peak I a consequence of the thermal emptying of the shallower levels at room temperature, already found in some materials (Sakurai et al., 2001; Gómez-Ros et al., 2006).

In particular, the activation energy values obtained by GCF and VHR agree pretty well within the uncertainty of the measurements thus confirming the possibility of extending the use of the VHR method beyond the case of single trap first order kinetics (Chen and McKeever, 1997; Correcher et al., 2017).

The fitting residuals indicate the presence of glow peaks at

temperatures higher than 300 °C. Although this contribution has not been studied in this work, it has been considered in fitting equation (6). The results confirmed it does not significantly affect closer peak IV because of the weak overlapping.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors wish to thank the Department of Physics of the Oklahoma State University for providing the samples of the TL material.

References

- Benavente, J.F., Gómez-Ros, J.M., Romero, A.M., 2019. Thermoluminescence glow curve deconvolution for discrete and continuous trap distributions. *Appl. Radiat. Isot.* 153, 108843.
- Bipm, 2008. Evaluation of measurement data - guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). Report JCGM 100, 2008.
- Chen, R., McKeever, S.W.S., 1997. *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. World Scientific Publishing, Singapore.
- Correcher, V., Gomez-Ros, J.M., Dogan, T., Garcia-Guinea, J., Topaksu, M., 2017. Optical, spectral and thermal properties of natural pumice glass. *Radiat. Phys. Chem.* 130, 69–75.
- Delgado, A., Gómez-Ros, J.M., 1990. Evolution of TLD-100 glow peaks IV and V at elevated ambient temperatures. *J. Phys. D Appl. Phys.* 23, 571–574.
- Delgado, A., Sáez-Vergara, J.C., Gómez-Ros, J.M., Romero, A.M., 1995. Intrinsic self-dosing and long-term stability of LiF TLD-100 and GR-200 TL detectors. *Radiat. Protect. Dosim.* 58, 211–216.
- Doull, B.A., Oliveira, L.C., Wang, D.Y., Milliken, E.D., Yukihiro, E.G., 2014. Thermoluminescent properties of lithium borate, magnesium borate and calcium sulfate developed for temperature sensing. *J. Lumin.* 146, 408–417.
- Gómez-Ros, J.M., Kitis, G., 2002. Computerised glow curve deconvolution using general and mixed order kinetics. *Radiat. Protect. Dosim.* 101, 47–52.
- Gómez-Ros, J.M., Sáez, J.C., Romero, A.M., Budzanowski, M., 1999. Fast automatic glow curve deconvolution of LiF:Mg,Cu,P curves and its application in routine dosimetry. *Radiat. Protect. Dosim.* 85, 249–252.
- Gómez-Ros, J.M., Correcher, V., García-Guinea, J., Delgado, A., 2006. Evolution of the trapped charge distribution due to trap emptying processes in a natural aluminosilicate. *Radiat. Protect. Dosim.* 119, 93–97.
- Horowitz, Y.S., Yossian, D., 1995. Computerised glow curve deconvolution: application to thermoluminescence dosimetry. *Radiat. Protect. Dosim.* 60.
- Kitis, G., Gómez-Ros, J.M., 2000. Thermoluminescence glow curve deconvolution functions for mixed order kinetics and continuous trap distribution. *Nucl. Instrum. Methods A* 440, 224–231.
- McKeever, S.W.S., 1985. *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge University Press, London.
- Olko, P., Curran, L., van Dijk, J.W.E., López, M.A., Wernli, C., 2006. Thermoluminescent detectors applied in individual monitoring of radiation workers in Europe - a review based on the EURADOS questionnaire. *Radiat. Protect. Dosim.* 120, 298–302.
- Patra, G.D., Singh, S.G., Tiwari, B., Sen, S., Desai, D.G., Gadkari, S.C., 2013. Thermally stimulated luminescence process in copper and silver co-doped lithium tetraborate single crystals and its implication to dosimetry. *J. Lumin.* 137, 28–31.
- Pekpak, E., Yılmaz, A., Özbayoglu, G., 2010. An overview on preparation and the characterization of lithium borates for dosimetric use. *Open Miner. Process. J.* 3, 14–24, 2010.
- Pekpak, E., Yılmaz, A., Özbayoglu, G., 2011. The effect of synthesis and doping procedures on thermoluminescent response of lithium tetraborate. *J. Alloys Compd.* 509, 2466–2472.
- Rawat, H.S., Kulkarni, M.S., Tyagi, M., Ratna, P., Mishra, D.R., Singh, S.G., Tiwari, B., Soni, A., Gadkari, S.C., Gupta, S.K., 2012. TL and OSL studies on lithium borate single crystals doped with Cu and Ag. *J. Lumin.* 132, 1969–1975.
- Sakurai, T., Shoji, K., Itoh, K., Gartia, R.K., 2001. Origin of the exponential distribution of traps in glass. *J. Appl. Phys.* 89, 2208–2212.

II. 6. Artículo 4: A kinetic model for the thermoluminescent high dose response of LiF:Mg,Cu,P.

EL LiF:Mg,Cu,P es un material TL ampliamente utilizado en dosimetría de radiaciones por sus características de equivalencia a tejido, sensibilidad, rango de medida y capacidad para detección de neutrones ([Obryk et al., 2013](#)). Sin embargo, este material muestra dos características particulares: cambios muy significativos en su curva de termoluminiscencia para temperaturas por encima del pico principal cuando se irradia con valores de dosis absorbida entre 1 kGy y 1 MGy ([Gieszczyk W., et al., 2014](#); [Obryk et al., 2011a](#) ; [Obryk et al., 2011b](#); [Bilski P., et al., 2008](#)) y ausencia de supralinealidad en su respuesta con la dosis absorbida (es decir, la variación de la señal pasa a ser sub-lineal tras la región lineal inicial) ([Moscovitch et al., 2007](#); [Ginjaume et al., 1999](#)).

El propósito de este ha sido doble: por una parte determinar mediante medidas de difracción y termodifracción de Rayos X (XRD, TXRD) (ver sección I.5.3 de esta memoria) si se producen o no transiciones de fase en el material durante los procesos de irradiación o calentamiento (lectura) del material y, por otra, investigar un modelo cinético que explique cualitativamente las dos características arriba señaladas.

Para este trabajo se utilizaron muestras de LiF:Mg,Cu,P sintetizadas por el IFJ (Polonia) y comercializadas como MCP-N. Las irradiaciones se realizaron con la fuentes de ^{60}Co de la instalación Náyade del CIEMAT ([Carella y Hernández, 2015](#); [García-Cortés et al., 2018](#)) para valores de dosis absorbida de 1 kGy hasta 1 MGy mientras que las medidas se han hecho utilizando el mismo lector RISØ TL DA-12 que para el trabajo descrito en el apartado anterior II.5.

Tal como se detalla en el apartado 3 del artículo, los resultados de las medidas de TXRD, realizadas en la Universidad Complutense de Madrid, no mostraron nuevos picos ni variaciones significativas en el índice de cristalinidad (sólo pequeños cambios debido al calentamiento). Las medidas de XRD tampoco mostraron evidencias de transiciones de fase en las muestras irradiadas. A tenor de estos resultados y dada la ausencia de cambios estructurales en el material, se introdujo una modificación en el sistema de ecuaciones correspondiente al modelo para la emisión termoluminiscencia

descrito en los apartados I.2.3 y, más en detalle, II.4 de esta memoria ([Benavente et al., 2020](#)), consistente en incluir la posibilidad de que la concentración de centros de atrapamiento y de recombinación, N_i , M , crezca durante la irradiación ([Dauletbekova et al., 2014](#); [Epie et al., 2016](#);) siguiendo una función sigmoidea de Gompertz, de la forma:

$$N(t) = N_{\text{sat}} \exp \left[-\log \left(\frac{N_{\text{sat}}}{N_0} \right) e^{-Ct} \right] \quad (71)$$

donde:

N_0 es la densidad inicial de centros de atrapamiento (o de recombinación), debidos inicialmente a los dopantes y a los defectos intrínsecos del material.

N_{sat} es el valor de saturación para la densidad de centros de atrapamiento (o de recombinación)

C es una constante que determina el crecimiento de la densidad de centros de atrapamiento (o de recombinación) durante la irradiación

t es el tiempo de irradiación

Incorporando la ecuación (71) al sistema de ecuaciones diferenciales, se obtiene un modelo dinámico para el comportamiento del material TL durante la irradiación y el calentamiento que tiene en cuenta no sólo el tráfico de portadores de carga entre centros de atrapamiento / recombinación, banda de conducción y banda de valencia sino también la creación de dichos centros durante el proceso de irradiación ([Schuldman and Compton, 1963](#); [McKeever, 1985](#)).

Tal como se muestra detalladamente en el apartado 3 de este artículo, la resolución del modelo dinámico desarrollado con la elección adecuada de los parámetros cinéticos, permite reproducir cualitativamente el incremento observado en la parte de alta temperatura de la curva del LiF:Mg,Cu,P (figuras 5 y 6 del artículo). Así mismo, se obtiene una curva de respuesta, señal TL vs. dosis absorbida, en la cual la región lineal viene seguida por otra sub-lineal sin que haya ninguna zona de supra-linealidad como suele ocurrir en la mayor parte de los materiales TL (figura 7 de este artículo).

A kinetic model for the thermoluminescent high dose response of LiF:Mg,Cu,P (MCP-N)

J.F. Benavente, J.M. Gómez-Ros, V. Correcher

CIEMAT, Av. Complutense 40, E-28040 Madrid, Spain

Abstract

This contribution describes a kinetic model attempting to reproduce the response of the thermoluminescent material LiF:Mg,Cu,P when it is irradiated to absorbed dose values in the kGy range. The modelling is based on the hypothesis of a relationship between the irradiation time (i.e. the absorbed dose) and the density of trapping / recombination centres.

X-ray diffraction and thermal X-ray diffraction measurements have been performed to investigate the potential radiation and thermal damage on the structure of the material, including the possibility of partial phases. The proposed kinetic model qualitatively reproduces the observed changes in the TL glow curve for temperatures above the main peak as well as the two observed regions of absorbed dose response: linear and sub-linear.

Key words: thermoluminescence; kinetic model; lithium fluoride; LiF:Mg,Cu,P; MCP

***Corresponding author:** J.F. Benavente; E-mail: jf.benavente@ciemat.es

address: CIEMAT, Av. Complutense 40, 28040 Madrid, Spain; phone: +34 91346373

1. Introduction

Thermoluminescence (TL) basic models (McKeever, 1985) assume that the concentrations of available trapping centres, N_i (cm^{-3}), and recombination centres, M (cm^{-3}), remain constant during the irradiation and readout processes, being dependent only of the dopants presence. However, several authors have shown that F - centres production, which is related to N_i values, as well as H - centres production, that is related to M values, can also be described as a defect production mechanism due to the interaction of ionizing radiation with ionic crystals (Schuldmann and Compton, 1963; McKeever, 1985). Therefore, N_i and M values do not necessarily need to be considered constant during irradiation and a dynamic model can be proposed. In particular, the creation of F - centres in an ionic-crystal due to heavy ion irradiation has been already reported (Dauletbekova et al., 2014; Epie et al., 2016;) following a sigmoid function.

LiF:Mg,Cu,P is a synthetic TL material, currently used in dosimetric applications, exhibiting two main specific characteristics related to the absorbed dose dependence: strong changes in the glow curve for temperatures above the main peak when it is irradiated to absorbed dose values higher than kGy; and sub-linear variation in the response curve after the first linear region (Moscovitch et al., 2007; Ginjaume et al., 1999).

The main objective of this contribution is to present a kinetic model combining the differential equation system describing the electron and hole traffic between valence / conduction bands and trapping / recombination centres (Benavente et al., 2020) with the growth of such a centres during irradiation following a sigmoid-type equation. As it will be shown below, this model qualitatively reproduces the observed behaviour and response of LiF:Mg,Cu,P .

2. Materials and methods

LiF:Mg,Cu,P samples (MCP-N, commercially produced at the IFJ, Krakow, Poland purchased to RADPRO International GmbH) were irradiated to very high absorbed dose values, ranged from 1 kGy to 1 MGy, using the ^{60}Co source in the NAYADE pool irradiation facility of CIEMAT (Carella and Hernández, 2015; García-Cortés et al., 2018). The TL glow curves were measured in a nitrogen atmosphere from room temperature to 400°C using an automated RISØ TL/OSL model TL DA-12 reader

equipped with an EMI 9635 QA photomultiplier and a blue filter (Melles-Griot FIB002) with wavelength is peaked at 320–480 nm and the peak transmittance is 60% with FWHM is 80 (16) nm. The incandescent background was directly subtracted from the TL glow curves.

Because of strong sensitivity loss of LiF:Mg,Cu,P has been reported when annealed at temperatures over 240°C, only new, untreated samples have been employed and none of them has been reused. The transit absorbed dose that could have been integrated by the samples would be negligible compared with the irradiation values of 1 kGy and above.

A thermal X-ray diffraction (TXRD) study was carried out, both on non-irradiated and irradiated samples using an X-ray diffraction (XRD), in order to determine whether or not new phase transitions happened during heating or irradiation stages. The measurements were performed in the X-ray CAI unit of Universidad Complutense de Madrid (UCM, Spain), using a Bruker D8 Advance dust diffractometer, equipped with a highly stable X-ray source with copper anode and a SOL-X detector for dispersion of energy and a large active area for X-ray diffraction. The diffractometer works in Bragg-Brentano geometry and has an automatic sample exchanger. The software used by the equipment for the acquisition, treatment and evaluation of diffractometric data is DIFFRACplus.

For the modelling of the TL emission, the set of differential equations describing the traffic of charge carriers between valence band, conduction band, N trapping centres and two competing recombination centres can be written as follows (Benavente et al., 2020):

$$\begin{aligned}
 \dot{n}_c &= f + \sum_{i=1}^N p_i n_i - n_c \left[\sum_{i=1}^N A_i (N_i - n_i) + A'_m m' + A_m m \right] \\
 \dot{n}_i &= -p_i n_i + A_i (N_i - n_i) n_c \\
 \dot{m}' &= A'_m (M' - m') - A'_{nm} m' n_c - p'_h m' \\
 \dot{m} &= A_m (M - m) n_h - A_{nm} m n_c - p_h m \\
 \dot{n}_h &= f - A'_m (M' - m') n_h + p'_h m' - A_m (M - m) n_h + p_h m
 \end{aligned} \tag{1}$$

where:

n_c is the electron concentration in the conduction band (cm^{-3})

n_i is the electron concentration in the trapping centres i (cm^{-3})

m' is the hole concentration in the non-radiative recombination centres (cm^{-3})

m is the hole concentration in the radiative recombination centres (cm^{-3})

n_h is the hole concentration in the valence band (cm^{-3})

N_i is the total density of electron trapping centres i (cm^{-3})

M' is the total density of non-radiative recombination centres (cm^{-3})

M is the total density of radiative recombination centres (cm^{-3})

f is the rate of production of electron-hole pairs during irradiation ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)

A_i is the probability factor for the electron trapping centres i (cm^3s^{-1})

A'_h is the probability factor for the non-radiative recombination centres (cm^3s^{-1})

A_h is the probability factor for the radiative recombination centres (cm^3s^{-1})

A'_{mn} is the non-radiative recombination probability (cm^3s^{-1})

A_{mn} is the radiative recombination probability (cm^3s^{-1})

$p_i = s_i \exp(-E_i/kT)$; s_i is the frequency factor (s^{-1}), E_i is the activation energy (eV) for electron trapping centres i

$p'_h = s'_h \exp(-E'_h/kT)$; s'_h is the frequency factor (s^{-1}), E'_h is the activation energy (eV) for the nonradiative recombination centres

$p_h = s_h \exp(-E_h/kT)$; s_h is the frequency factor (s^{-1}), E_h is the activation energy (eV) for the radiative recombination centres

T is the temperature (K)

K is the Boltzman's constant ($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$)

This differential equations system has not an analytical solution but it has been solved using a numerical Runge – Kutta – Fehlberg (RKF45) algorithm (Cheney and Kincaid, 2002). Nevertheless, the model described by equations (2) only considers the effect of irradiation through the rate of production of electron-hole pairs, f , without considering the possibility of changes in the density of either trapping or recombination centres. To take it into account, a hypothetical dependence of N and M values on the irradiation time using the Gompertz sigmoid function has been introduced:

$$N(t) = N_{\text{sat}} \exp \left[-\log \left(\frac{N_{\text{sat}}}{N_0} \right) e^{-c t} \right] \quad (2)$$

where:

N_0 (cm^{-3}) is the density of trapping / recombination centres initially available

N_{sat} (cm^{-3}) is the saturation density of trapping / recombination centres, i.e., the asymptotic value of the function

C (s^{-1}) is a constant value related to the growth rate during irradiation time

t (s) is the irradiation time

A sigmoid-type function like equation (3) is similar to those used to describe the creation of F - centres in ionic-crystal during heavy ion irradiation. It has a slow growth at the starting and ending stages during the irradiation period. Thus, the evolution of the density of trapping / recombination centres during irradiation is governed by the three corresponding parameters (N_0 , N_{sat} , C).

3. Results and discussion.

Figure 1 shows the TL glow curves from LiF:Mg,Cu,P samples irradiated to six increasing absorbed dose values. As it can be seen, in addition to the signal appearing below 240°C for 1 kGy, higher temperature contributions appear when the absorbed dose increases. These results agree with those previously reported by other authors (Bilsky et al., 2008)

Thermal X-ray diffraction (TXRD) measurements of unirradiated samples and diffraction (XRD) measurements of irradiated samples using different values of absorbed dose have been made looking for differences between the diffraction patterns to determine the potential damage due to radiation exposure or thermal treatment, i.e.: i) different peaks created during the irradiation or heating stages due to phase transitions; ii) changes in the intensity of the peaks due to an amorphization process, as it may happened when the lattice is heating.

As it can be seen in **Figure 2**, The TXRD patterns do show neither new peaks nor strong variations in crystallinity, (but minor changes due to heating process). In addition, XRD patterns (**Figure 3**) do not show evidences of new phase transitions that can be observed in the irradiated samples.

Concerning the analysis of the TXRD patterns, the lithium fluoride crystalline structure can be described as two interpenetrated face-centred cubic lattice (fcc), where each

cation is surrounded by 6 anions and vice versa, so the observable diffraction peaks are due to those planes with Miller index are all odd or all even, so the crystallinity index can be written as follow:

$$Crl = \left[1 - \frac{I_i}{I_{max}} \right] \times 100 \quad (3)$$

TL emission is produced by the radiative recombination of free electrons in the conduction band and trapped holes in the recombination centres. Thus, the TL intensity, in case of linear heating with heating rate β , the TL intensity is:

$$I_{TL}(T) = \frac{1}{\beta} A_{nm} n_c \quad (4)$$

During the heating processes, the increase of free electrons density in the conduction band, n_c , is due to the thermal release of electrons previously trapped during the irradiation of the material. According to equations 2, the release rate from every trap, \dot{n}_i , depends on the products $p_i n_i$ and $A_i(N_i - n_i)n_c$, thus it could be strongly affected by variations in the total density of electron trapping centres, N_i , either produced during irradiation or heating processes.

The differential equation system (2) has been numerically solved, using equation (3) to describe the increase of the number of trapping and recombination centres during irradiation, looking to reproduce the LiF:Mg,Cu,P behaviour in the high temperature range (as it is displayed in **Figure 1**). After an exhaustive set of simulations, a system consisting of 9 electrons trapping centres, one radiative recombination centre and one non-radiative centre has been considered in detail. The kinetics parameters for the trapping centres (E , s , A) and the parameters describing their growth during irradiation (N_0 , N_{Sat} , C) are listed in Table 1. For the radiative recombination centre, the kinetic parameters are $E_h = 3.20$ eV, $s_h = 1.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $A_h = 1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $A_{nm} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ and the parameters for equation (3) are $M_0 = 2.0 \times 10^{+8} \text{ cm}^{-3}$, $M_{Sat} = 6.0 \times 10^{+8} \text{ cm}^{-3}$, $C_M = 2.45 \times 10^{-4}$. For the non-radiative recombination centre, the kinetic parameters are $E_h' = 3.20$ eV, $s_h' = 1.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $A_h' = 1.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $A_{nm}' = 1.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ and the parameters for equation (3) are $M_0' = 1.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$, $M_{Sat}' = 1.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, $C_M = 3.0 \times 10^{-5}$.

The trapping centres identified with roman numbers I to VI permit to reproduce qualitatively the behaviour of the LiF:Cu,Mg,P glow curve response. The trapping centres labelled N_{S1} , N_{S2} and N_{S3} act as electron sinks during the heating process (Benavente et al., 2020).

Figure 4 shows the variation of the total density of electron trapping centres $N_I - N_{VI}$, during irradiation, according to the model described by equation (3) and the parameters listed in Table 1. As it can be seen, $N_i(t)$ values grow as the irradiation time increases, therefore modifying the electrons trapping capabilities in equations (2) through the term $A_i(N_i - n_i)$ that now depends on the irradiation time (i.e. the absorbed dose). As a consequence, the glow curve shape for rising irradiation time change significantly, producing a gradual increase in the high temperature peaks without affecting the most intense peak and the low temperature region, as it is illustrated in **Figure 5**.

The situation can be better understood in **Figure 6**, where time variation of the electron concentrations in the trapping centres I - IV during readout, $n_i(t)$, are shown together with the resulting glow curve, for the shorter (a) and larger (b) irradiation times considered in **Figure 5** (1.6×10^3 and 10^5 s, respectively). The differences in the $n_i(t)$ variations arising from different values of N_i , corresponding to different irradiation times, cause strong different in the TL glow curve shapes.

The simulation of the glow curves carried out with the appropriate set of parameters also reproduces the experimentally observed absorbed dose response (linear followed by sub-linear), as it is shown in **Figure 7** displaying the glow curve area as a function of the irradiation time. Assuming that absorbed dose is proportional to the irradiation time, this dependence agrees with the experimentally measured response (Moscovitch et al., 2007; Ginjaume et al., 1999).

During both irradiation and readout (heating) steps, the density of free electrons in the conduction band is the result of competition between trapping rate, governed by $\sum A_i(N_i - n_i)$, and recombination rate, expressed as $A_{mn}n$. For the shorter irradiation times, recombination compensates retrapping in sink traps (linearity area) until the density of recombination centres, M , approaches the saturation value (sub-linearity area).

4. Conclusions

As XRD and TXRD patterns do not show evidences about phase transitions occurring in LiF:Mg,Cu,P neither during the heating nor irradiation stages, a kinetic model combining the TL differential equation system and a sigmoid-type dependence for the creation of trapping / recombination centres during irradiation has been introduced. This model qualitatively reproduces the observed behaviour and dose response of LiF:Mg,Cu,P when it is irradiated to absorbed dose values in the order of kGy.

References

- Benavente, J.F., Gómez-Ros, J.M., Romero, A.M., 2020. Numerical analysis of the irradiation and heating processes of thermoluminescent materials. *Radiat. Phys. Chem.* 170, 108671.
- Bilski, P., Obryk, B., Olko, P., Mandowska, E., Mandowski, A., Kim, J.L. (2008). Characteristics of LiF:Mg,Cu,P thermoluminescence at ultra-high dose range. *Radiation Measurements* 43, 315 – 318
- Bos, A.J.J., Pisters, T.M., Gómez-Ros, J.M., Delgado, A., 1993. An intercomparison of glow curve analysis computer programs: I Synthetic glow curves. *Radiat. Prot. Dosim.* 47, 473–477.
- Bos, A.J.J., Pisters, T.M., Gómez-Ros, J.M., Delgado, A., 1994. An intercomparison of glow curve analysis computer programs: II Measured glow curves. *Radiat. Prot. Dosim.* 51, 257–264.
- Chen, R., McKeever, S.W.S., 1997. *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*, World Scientific Publishing, Singapore.
- Dauletbekova, A., Schwart, K., Dorokin, M.V., Russakova, A., Baizhumanov, M., Akilbekov, A., Zdorovets, M., Koloberdin, M., 2014. F center creation and aggregation in LiF crystals irradiated with ^{14}N , ^{40}Ar and ^{84}Kr ions. *Nucl. Instr. Meth. B.* 326, 311-313.
- Moscovitch M., Horowitz Y.S., 2007 Thermoluminescent materials for medical applications: LiF:Mg,Ti and LiF:Mg,Cu,P *Radiation Measurements* 41, S71–S77.

- Ginjaume M., Ortega X., Duch M. A., Jornet N. and Sanchez Reyes A., 1999. Characteristics of LiF:Mg,Cu,P for clinical application” Radiat Prot Dosi, 85, 1-4, 389-391.
- Carella, E., Hernández, T., 2015. The effect of γ -radiation in Li₄SiO₄ ceramic breeder blankets. Fus. Eng. Design 90, 73-78.
- Cheney, W., Kincaid, D., 2002. Numerical Analysis: Mathematics of Scientific Computing, Texas University.
- Epie, E.N., Wijesundera, D.N., Tilakarante, B.P., Chen, Q.Y., Chu, W.K., 2016. Rate of F center formation in sapphire under low-energy low-fluence Ar⁺ irradiation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 371, 303-306.
- García-Cortés, I., Malo, M., Morono, A., Muñoz, P., Valdivieso, P., Hodgson, E., 2018. In-situ evaluation of radiation induced optical degradation of candidate scintillator materials for ITER’s gamma and neutron detectors. Fus. Eng. Design 136, 493-497.
- Horowitz, Y.S., 1984. Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosymetry, Volumen II. CRC Press.
- McKeever, S.W.S., 1985. Thermoluminescence of Solids. Cambridge University Press, London.
- Schulman, J.H., Compton, W.D., 1963. Color Centers in Solids. Volume 2. Pergamon Press, London.

TABLE CAPTIONS:

Table 1. Kinetic parameters for the trapping centres in the LiF:Cu,Mg,P model.

FIGURE CAPTIONS:

Figure 1. Induced TL glow curves from different aliquots of LiF:Mg,Cu,P samples irradiated in the range of 1 kGy to 50 kGy (each glow curve is normalized to its the maximum). Note the increase of the TL intensity over 200°C with dose.

Figure 2. X-ray diffraction (XRD) patterns corresponding to a) irradiated at 1 kGy, b) irradiated at 20 kGy and c) unirradiated samples, showing the crystallinity index values.

Figure 3. Thermal X-ray diffraction (TXRD) patterns of unirradiated sample at six different temperatures a) 25°C, b) 200°C, c) 220°C, d) 240°C, e) 260°C, f) 280°C, showing the crystallinity index values.

Figure 4. Growth of the density of trapping centres, N_i , with the irradiation time.

Figure 5. Simulated TL glow curves, according to the model described in section 2.

Figure 6. Simulated TL glow curves (right axis) and temperature variation of the density of trapped electrons (left axis) for (a) the shorter and (b) the largest irradiation times considered.

Figure 7. Simulated TL response function: glow curve area versus irradiation time.

Figure 1

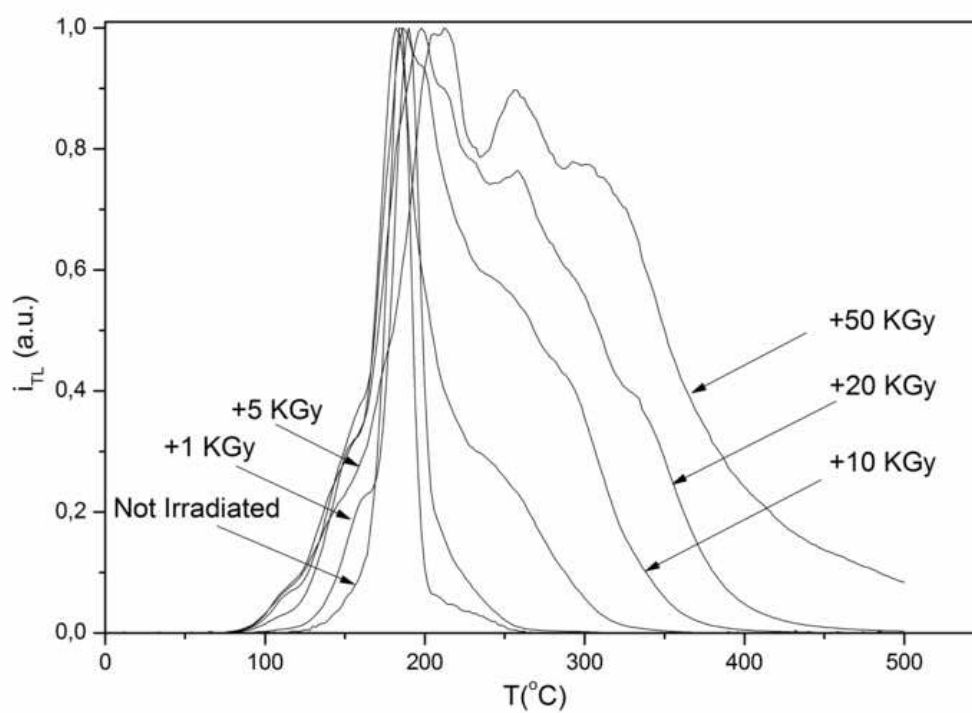
[Click here to access/download;Figure;Figure 1.tif](#)

Figure 2

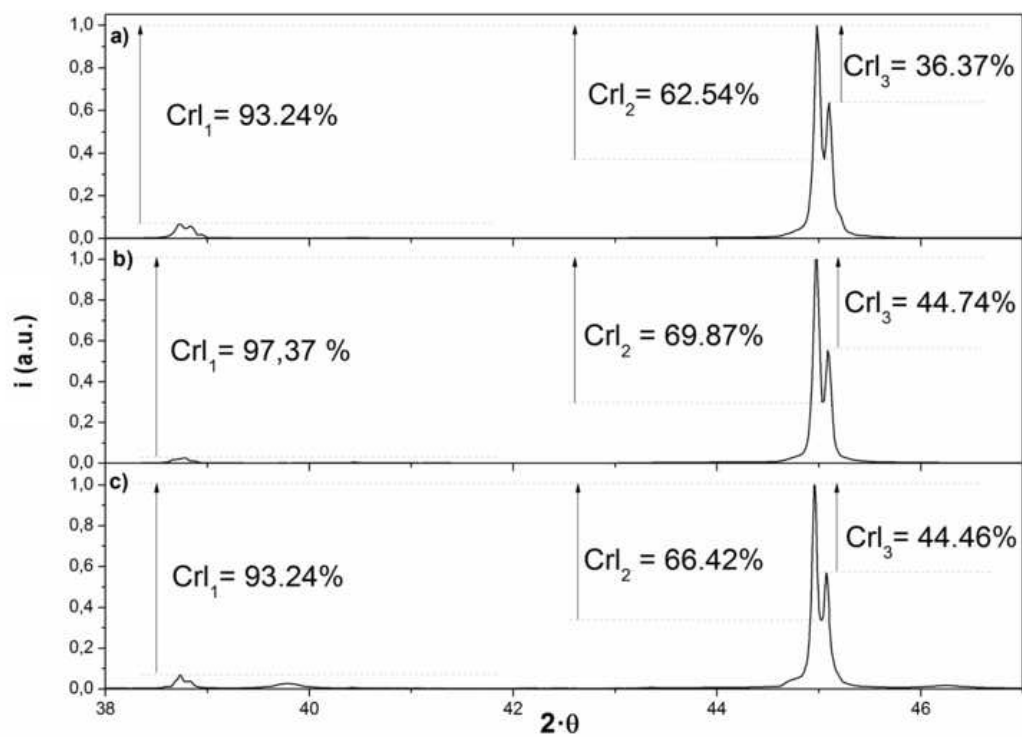
[Click here to access/download;Figure;Figure 2.tif](#)

Figure 3

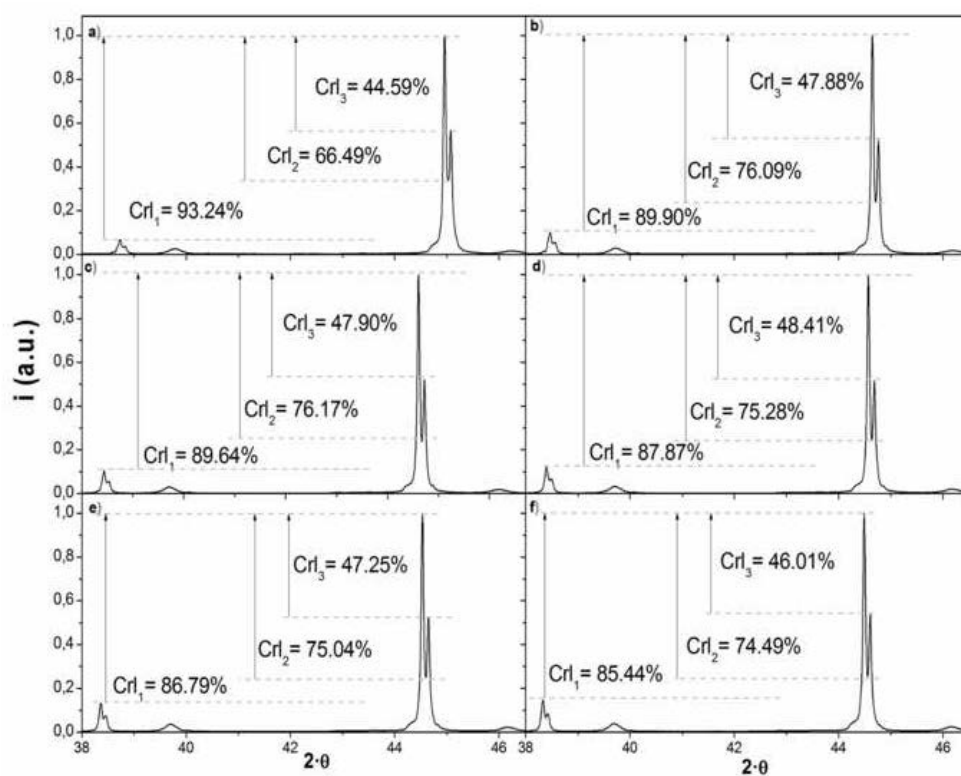
[Click here to access/download;Figure;Figure 3.tif](#)

Figure 4

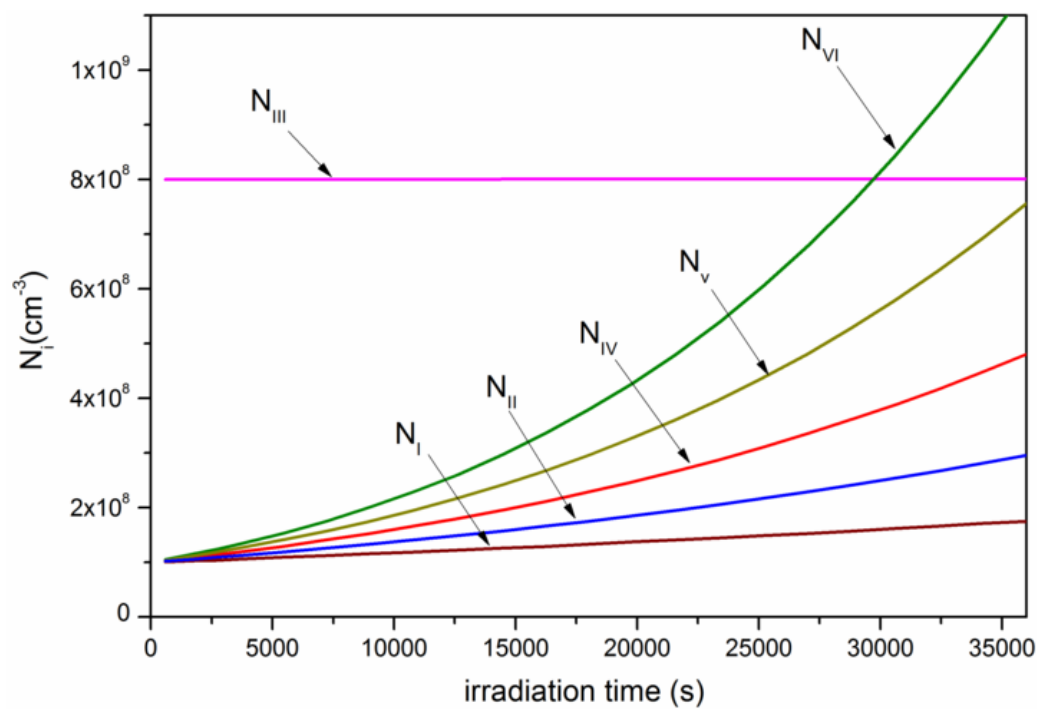
[Click here to access/download;Figure;Figure 4.tif](#)

Figure 5

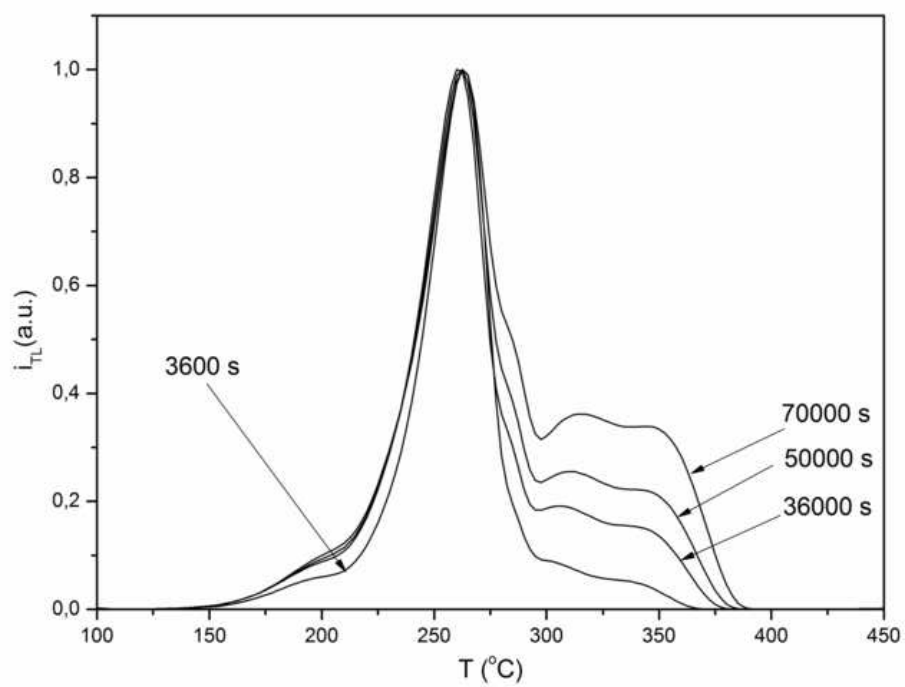
[Click here to access/download;Figure;Figure 5.tif](#)

Figure 6

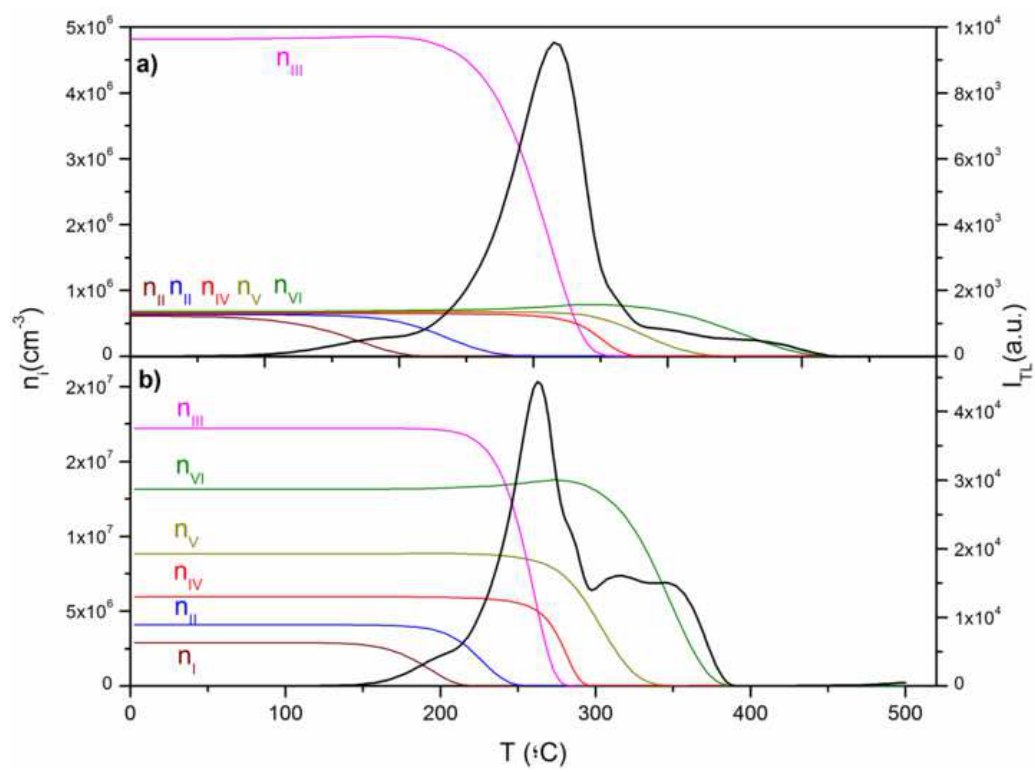
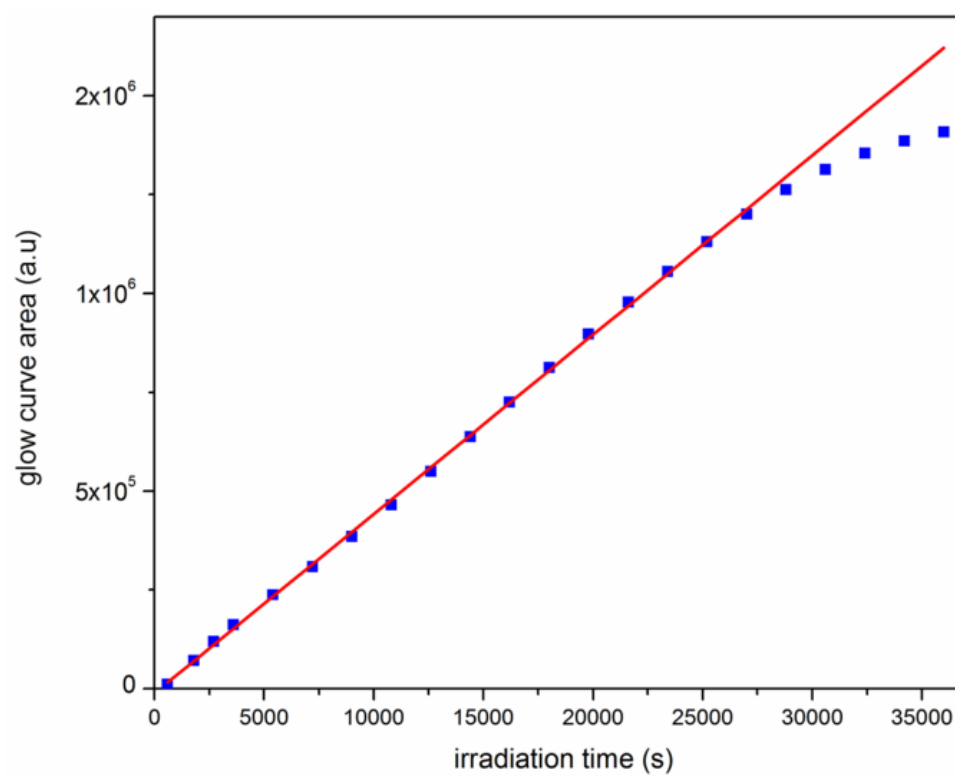
[Click here to access/download;Figure;Figure 6.tif](#)

Figure 7

[Click here to access/download;Figure;Figure 7.tif](#)

Capítulo III.

Discusión y conclusiones

Aunque la discusión detallada y las conclusiones de cada uno de los trabajos que forman los resultados de esta tesis ya están en los artículos correspondientes (apartados II.3 - II.6) puede ser conveniente hacer un breve resumen de los puntos principales.

El propósito esencial de este trabajo de investigación ha sido caracterizar e interpretar algunas propiedades relevantes de la emisión termoluminiscente de dos materiales sintéticos basados en litio: el tetraborato de litio dopado con cobre y plata ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu,Ag}$) (sección II.5) y el fluoruro de litio dopado con magnesio, cobre y fósforo (LiF:Mg,Cu,P) (sección II.6), desarrollando previamente los modelos y métodos matemáticos apropiados (secciones II.3 y II.4).

Los puntos más importantes de este estudio son, por tanto:

- I. Se han completado los modelos existentes para modelizar la termoluminiscencia y la emisión termoluminiscente, obteniendo nuevas ecuaciones para el caso de centros de atrapamiento con una distribución continua en energía (sección II.3). Con el conjunto de ecuaciones obtenido, se ha desarrollado un conjunto de programas informáticos que permiten ajustar las curvas TL experimentales mediante utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt, resolviendo la curva en sus picos individuales y obteniendo los parámetros cinéticos correspondientes.
- II. Se han estudiado los procesos de irradiación y lectura de un material TL, utilizando un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales para describir el tráfico de portadores entre centros de atrapamiento/recombinación y bandas de conducción y de valencia (sección II.4). Se ha comprobado que la contradicción aparente entre la necesidad de reatrapamiento durante la irradiación (para permitir el llenado de

las trampas) y la suposición implícita de ausencia de reatrapamiento durante la lectura (para poder expresar la curva TL como suma lineal de los picos individuales) no es tal. Las trampas o centros de atrapamiento se pueden comportar bien como sumideros de electrones o bien como una fuente de electrones dependiendo de la temperatura y de los parámetros cinéticos. Esta dualidad permite que una trampa pueda atrapar electrones de la banda de conducción durante la irradiación (a temperatura ambiente) y presente una tasa de reatrapamiento despreciable durante el calentamiento debido al efecto competidor de una trampa más profunda actuando como sumidero.

- III. Las ecuaciones y los programas informáticos mencionados en el punto I se han usado junto con el método T_M-T_{stop} y el VHR para estudiar la emisión termoluminiscente del $Li_2B_4O_7:Cu,Ag$ (sección II.5). Los resultados obtenidos pueden explicarse de forma consistente considerando una estructura compleja de trampas formada por tres distribuciones continuas (que dan lugar a los picos I, III y IV) y una discreta (pico II), en el intervalo de temperaturas 50-270°C.
- IV. El modelo matemático planteado en el punto II considerando una densidad constante de centros de atrapamiento y de recombinación se ha modificado para incluir la creación de dichos centros durante la irradiación del material (sección II.6), modelizándolo mediante una función sigmoidea de Gompertz. La introducción de procesos de creación de trampas durante la irradiación en los modelos TL permite describir cualitativamente la curva de respuesta de un material (normalmente lineal - supralineal - sublineal, aunque en algunos casos directamente lineal - sublineal) así como los cambios observados en las curvas TL al aumentar la dosis absorbida.
- V. Se ha utilizado el modelo dinámico del punto IV para estudiar y reproducir cualitativamente el comportamiento del $LiF:Mg,Cu,P$ irradiado con valores de dosis absorbida en el rango 1 kGy - 1 MGy. Descartada la existencia de cambios de fase durante la irradiación o calentamiento mediante XRD y TXRD, el modelo desarrollado reproduce tanto el comportamiento de la curva TL para temperaturas

superiores al pico principal como el comportamiento lineal - sublineal observado en este material.

VI. Además de las cuatro publicaciones incluidas en la sección anterior y las comunicaciones presentadas tanto a congresos nacionales como internacionales, este trabajo ha permitido establecer los siguientes acuerdos y colaboraciones:

- Acuerdo marco entre el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) y el consorcio del Centro de Láseres Pulsados de Salamanca (CLPU), para ceder el uso con fines de investigación del software de análisis por deconvolución de curvas TL con funciones asociadas a cinéticas de primer orden.
- Cesión de software para el análisis por deconvolución de curvas TL al Servicio de Radiofísica del Hospital Puerta de Hierro de Madrid con funciones asociadas a cinéticas de primer orden.
- Colaboración con el grupo de la Universidad Ben-Gurion (Israel) para la utilización conjunta y mejora del software de análisis de curvas TL desarrollado
- Colaboración con el grupo del Departamento de Dosimetría y Física de las Radiaciones, del Instituto de Física Nuclear (IFJ PAN) Cracovia, Polonia.
- Inscripción de derechos sobre la obra titulada 'Análisis numérico de curvas de luz anómalas ANCLA' presentada en este Registro Regional de la Propiedad Intelectual, como Programa de ordenador, el 24 de junio de 2020, a la que correspondió el número M-003118/2020.

Bibliografía:

- J.F. Benavente, J.M. Gómez-Ros, A.M. Romero 2019. "Thermoluminescence glow curve deconvolution for discrete and continuous trap distributions" *Applied Radiation and Isotopes* 153 (2019) 108843. DOI: 0.1016/j.apradiso.2019.108843.
- J.F. Benavente, J.M. Gómez-Ros, A.M. Romero 2019. "NUMERICAL ANALYSIS OF THE IRRADIATION AND HEATING PROCESSES OF THERMOLUMINESCENT MATERIALS." *Radiation Physics and Chemistry* 170 (2020) 108671. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.108671
- J.F. Benavente, J.M. Gómez-Ros, V. Correcher. "Characterization of the thermoluminescence glow curve of Li₂B₄O₇: Cu, Ag." *Radiation Measurements* (2020) 106427. DOI: 10.1016/j.radmeas.2020.106427
- E. A. Ainsbury , E. Bakhanova, J. F. Barquinero, M. Brai, V. Chumak, V. Correcher, 2010, "REVIEW OF RETROSPECTIVE DOSIMETRY TECHNIQUES FOR EXTERNAL IONISING RADIATION EXPOSURES". *Radiat. Prot. Dosim.* 147, 573–592.
- Romero A., Grimbergen T., McWhan A., Stadtmann H. Fantuzzi E., Clairand I., Neumaier S., Figel M., Dombrowski H., 2016. "Eurados intercomparisons in external radiation dosimetry: Similarities and differences among exercises for whole-body photon, whole-body neutron, extremity, eye-lens and passive area dosimeters". *Radiat. Prot. Dosim.* 170(1-4) 82-85.
- The results of the EURADOS intercomparison IC2014 for whole-body dosimeters in photon fields Stadtmann H., Grimbergen T., Figel M., *Radiation Protection Dosimetry* (2016) 170(1-4) 86-89
- Markus F., Stadtmann H., Tom W.M., 2016 Eurados intercomparisons on whole-body dosimeters for photons from 2008 to 2014. *Radiation Protection Dosimetry* (2016).

Bibliografía

- Olko, P., Currivan, L., van Dijk, J.W.E., López, M.A., Wernli, C., 2006. Thermoluminescent detectors applied in individual monitoring of radiation workers in Europe - a review based on the EURADOS questionnaire. *Radiat. Protect. Dosim.* 120, 298–302.
- S. Del Sol Fernández, R.García-Salcedo, J. GuzmánMendoza, D.Sánchez-Guzmán, G. RamírezRodríguez, E.Gaona, T. RiveraMontalvo, 2016. Thermoluminescent characteristics of LiF:Mg, Cu, P and CaSO₄:Dy for low dose measurement. *Applied Radiation and Isotopes* (2016). Volume 111, May 2016, Pages 50-55.
- J.M. Gómez-Ros, J.C. Sáez, A.M. Romero, M. Budzanowski, 1999. “Fast automatic glow curve deconvolution of LiF:Mg,Cu,P curves and its application in routine dosimetry”. *Radiat. Protect. Dosim.*, 85 (1999), pp. 249-252.
- Puchalska, M., Bilski, P., 2006. GlowFit – a new tool for thermoluminescence glow-curve deconvolution. *Radiat. Meas.* 41, 659–664.
- N.S. Rawat, M.S. Kulkarni, M. Tyagi, P. Ratna, D.R. Mishra, S.G. Singh, B. Tiwari, A. Soni, S.C. Gadkari, S.K. Gupta, 2012. “TL and OSL studies on lithium borate single crystals doped with Cu and Ag”. *J. Lumin.*, 132 (2012).
- B.A. Doull, L.C. Oliveira, D.Y. Wang, E.D. Milliken, E.G. Yukihiro 2014. Thermoluminescent properties of lithium borate, magnesium borate and calcium sulfate developed for temperature sensing. *Journal of Luminescence* 146 (2014) 408-417.
- Pekpak, E., Yilmaz, A., Ozbayoglu, G., 2010. An overview on preparation and tl characterization of lithium borates for dosimetric use. *Open Miner. Process. J.* 3, 14–24, 2010.
- Pekpak, E., Yilmaz, A., Ozbayoglu, G., 2011. The effect of synthesis and doping procedures on thermoluminescent response of lithium tetraborate. *J. Alloys Compd.* 509, 2466–2472.

Bibliografía

- G.D. Patra, S.G. Singh, B. Tiwari, S. Sen, D.G. Desai, S.C. Gadkari, 2014. Thermally stimulated luminescence process in copper and silver co-doped lithium tetraborate single crystals and its implication to dosimetry. *Journal of Luminescence* 137 (2013) 28–31
- R. Batchelor, J.H. Towle, 1963. "The interactions of neutrons with Li6 and Li7 between 1.5 and 7.5 MeV. *Nuclear Physics*, Volume 47, August 1963, Pages 385-407
- Bos, A.J.J, 2007. Theory of thermoluminescence. *Radiation Measurements* 41 (2007) S45 – S56.
- McKeever, S.W.S., 1985. *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge University Press, London.
- F.H. Atix, *Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry*, John Wiley, 2004 ISBN: 9780471011460.
- Internacional Electrotechnical Commission. Thermoluminescence dosimetry systems for personal and environmental monitoring. IEC 61066 Ed. 2 (2006).
- Schulman, J.H., Compton, W.D., 1963. *Color Centers in Solids*. Volume 2. Pergamon Press, London.
- J.J. Thompson, P.L. Ziener.1973, The thermoluminescent properties of lithium borate activated by silver , *Health Phys.* 25 (1973) 435.
- J.M. Gómez-Ros, V. Correcher, J. García Guinea, A. Delgado. Evolution of the trapped charge distribution due to trap emptying processes in a natural aluminosilicate. *Radiat. Prot. Dosim.* 119, 93-97 (2006).
- Correcher, V., Gómez-Ros, J.M., Garcia-Guinea, Javier Delgado, A., 2004. Thermoluminescence kinetic parameters of basaltic rock samples due to continuous trap distribution. *Nuclear Instruments & Methods in Physics.* 528. 717-720.

Bibliografía

- Randall, J.T., Wilkins, M.H.F., 1945a. Phosphorescence and electron traps: I. the study of trap distributions. *Proc. R. Soc. London A* 184, 366–389.
- Randall, J.T., Wilkins, M.H.F., 1945b. Phosphorescence and electron traps: II. The interpretation of long-period phosphorescence. *Proc. R. Soc. London A* 184, 390–407.
- Muñiz, J.L., Delgado, A., Gómez-Ros, J.M., Brosed, A., 1995. Application of glow curve Analysis methods to radiotherapy mailed dosimetry with LiF TLD-100. *Phys. Med. Biol.* 40, 253–268.
- Gómez-Ros, J.M., Furetta, C., Correcher, V., 2006. Simple methods to analyse thermoluminescence glow curves assuming arbitrary recombination-retrapping rates. *Radiat. Prot. Dosim.* 119, 339–343.
- Sakurai, T., Shoji, K., Itoh, K., Gartia, R.K., 2001. Origin of the exponential distribution of traps in glass. *J. Appl. Phys.* 89, 2208–2212.
- Bipm, 2008. Evaluation of measurement data - guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). Report JCGM 100, 2008.
- C. E. May and J. A. Partridge 1964. Thermoluminescent Kinetics of Alpha-Irradiated Alkali Halides. *J. Chem. Phys.* 40, 1401 (1964).
- Kitis, G., Gómez-Ros, J.M., Tuyn, J.W.N., 1998. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. *J. Phys. D Appl. Phys.* 31, 2636–2641.
- Gómez-Ros, J.M., Kitis, G., 2002. Computerised glow curve deconvolution using general and mixed order kinetics. *Radiat. Prot. Dosim.* 101, 47–52.
- Kitis, G., Gómez-Ros, J.M., 2000. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for mixed order of kinetics and continuous trap distribution. *Nucl. Instrum. Methods A* 440, 224–231.

Bibliografía

- Chen, R., McKeever, S.W.S., 1997. Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena, World Scientific Publishing, Singapore.
- Kenneth Levenberg, 1944. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Quart. Appl. Math.* **2** (1944), 164-168.
- Donald W. Marquardt 1963. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *J. Soc. for Indust. Appl. Math*, 11(2), 431–441.
- Horowitz, Y.S., Yossian, D., 1995. Computerised glow curve deconvolution: application to thermoluminescence dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim.* 60.
- Cheney, W., Kincaid, D., 2002. Numerical Analysis: Mathematics of Scientific Computing, Texas University.
- Abramowitz, M., Stegun, I.A. (Eds.), 1980. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables, Dover Publications, New York, USA.
- Alonso M, Finn E.J. Física, Addison-Wesley Iberoamericana. México. 1986.
- Horowitz, Y.S., 1984. Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosymetry, Volumen II. CRC Press.
- Bos, A.J.J., Piters, T.M., Gómez-Ros, J.M., Delgado, A., 1993. An intercomparison of glow curve analysis computer programs: I Synthetic glow curves. *Radiat. Prot. Dosim.* 47, 473–477.
- Bos, A.J.J., Piters, T.M., Gómez-Ros, J.M., Delgado, A., 1994. An intercomparison of glow curve analysis computer programs: II Measured glow curves. *Radiat. Prot. Dosim.* 51, 257–264.
- Delgado, A., Gómez-Ros, J.M., 1988. An interpretation of the isothermal decay associated with peak-IV and peak-V in the TL of LiF TLD-100. *J. Phys. D Appl. Phys.* 21, 652–656.

Bibliografía

- Delgado, A., Gómez-Ros, J.M., 1990. Evolution of TLD-100 glow peak-IV and peak-V at elevated ambient-temperatures. *J. Appl. Phys. D: Appl. Phys.* 23, 571–574.
- Correcher, V., Gomez-Ros, J.M., Dogan, T., Garcia-Guinea, J., Topaksu, M., 2017. Optical, spectral and thermal properties of natural pumice glass. *Radiat. Phys. Chem.* 130, 69–75.
- Bilski, P., Obryk, B., Olko, P., Mandowska, E., Mandowski, A., Kim, J.L. (2008). Characteristics of LiF:Mg,Cu,P thermoluminescence at ultra-high dose range. *Radiation Measurements* 43, 315 – 318
- Gieszczyk, W., Bilski, P., Obryk, B., Olko, P., Bos A.J.J., 2014 Spectral characteristic of high-dose high-temperature emission from LiF:Mg,Cu,P (MCP-N) TL detectors. *Radiation Measurements* 53-54 (2013).
- Obryk, B., Skowronska K., SasBieniarz A., Liliana Stolarczyk L., Bilski, P., 2013. High-dose high-temperature emission of LiF:Mg,Cu,P: Thermally and radiation induced loss & recovery of its sensitivity. *Radiation Measurements* 56 (2013) 171-178.
- Obryk, B., Bilski, P., Olko, P., 2011a. Method of thermoluminescent measurements of radiation doses from micrograys up to a megagray with a single LiF:Mg,Cu,P detector. *Radiat. Prot. Dosimetry.* 144, 543-547.
- Obryk, B., Glaser, M., Mandic, I., Bilski, P., Olko, P., Sas-Bieniarz, A., 2011b. Response of various types of lithium fluoride MCP detectors to high and ultra-high thermal neutron doses. *Radiat. Meas.* 46, 1882- 1885.
- Moscovitch M., Horowitz Y.S., 2007 Thermoluminescent materials for medical applications: LiF:Mg,Ti and LiF:Mg,Cu,P *Radiation Measurements* 41, S71–S77.
- Ginjaume M., Ortega X., Duch M. A., Jornet N. and Sanchez Reyes A., 1999. Characteristics of LiF:Mg,Cu,P for clinical application” *Radiat Prot Dosi*, 85, 1-4, 389-391.
- Carella, E., Hernández, T., 2015. The effect of γ - radiation in Li₄SiO₄ ceramic breeder blankets. *Fus. Eng. Design* 90, 73-78.

Bibliografía

- García-Cortés, I., Malo, M., Morono, A., Muñoz, P., Valdivieso, P., Hodgson, E., 2018. In-situ evaluation of radiation induced optical degradation of candidate scintillator materials for ITER's gamma and neutron detectors. *Fus. Eng. Design* 136, 493-497.
- Epie E.N., Wijesundera D.N., Tilakarante B.P., Chen Q.Y., Chu W.K. 2016. Rate of F center formation in sapphire under low-energy low-fluence Ar⁺ irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 371, 303-306.
- Dauletbekova A., Schwart K., Dorokin M.V., Russakova A., Baizhumanov M., Akilbekov A., Zdorovets M., Koloberdin M., 2014. F center creation and aggregation in LiF crystals irradiated with ¹⁴N, ⁴⁰Ar and ⁸⁴Kr ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 326, 311-313.